BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER OXYDATIONSVORGÄNGE. ÜBER DAS DICYKLOPENTADIEN.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (SEKTION II) DER KGL. BAYER. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT AM 10. JULI 1913 VON

KARL RUDOLF SCHWARZ AUS BERLIN.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

DRUCK VON CARL AUG. SEYFRIED & COMP., MÜNCHEN.

MEINEN LIEBEN ELTERN!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0039

Die vorliegende Arbeit entstand im Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, vor allem Herrn Prof. Dr. Heinrich Wieland, auf dessen Anregung ich die Arbeit unternahm, für seine liebenswürdige und stets hilfsbereite Leitung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso danke ich Sr. Exzellenz, Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse.

Inhalts-Uebersicht.

I. Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge.

Seite

Einleitung 9

Theoretischer Teil 13

1. Katalytische Beschleunigung der Autoxydation. 13
(Dicyklopentadien, Phenylacetylen, Camphen, Zimtsäureester und Zimtaldehyd.)

2. Katalytische Beschleunigung der Dehydrierung. 15
(Milchsäure und Traubenzucker.)

Experimenteller Teil 18

Dicyklopentadien 18
Phenylacetylen 18
Camphen 19
Zimtsäureester 20
Zimtaldehyd 21
Milchsäure 22
Traubenzucker 23

II. Zur Kenntnis des Dicyklopentadiens.

Einleitung: Die Konstitutionsfrage 25

Theoretischer Teil 29

a) Direkte Oxydation 29
b) Die Ketone der Reihe 30
c) Die Basen 35

1. In alkoholischer Lösung entstehende Basen, deren Isomerien und genetische Beziehungen 35
2. In Äther entstehende Base 39
3. Base aus Mononitrosochlorid und Diäthylamin 40

Experimenteller Teil 41

1. Oxydation von Dicyklopentadien mit Palladium und Sauerstoff . 41
2. Darstellung von Mononitrosochlorid 42
3. Darstellung des Oxims vom Ketodihydrodicyklopentadien und seiner Bromderivate 43
4. Ketodihydrodicyklopentadien 44
5. Das isomere Keton und seine Derivate 45
6. Darstellung der Ammoniakderivate des Mononitrosochlorids in alkoholischer Lösung 49

a) Schwachbasische Substanz 49
b) Base mit locker gebundenem Alkohol 50
c) Überführung derselben in eine alkoholfreie Base . . . 51
d) Base mit fest gebundenem Alkohol 54
e) Überführung der Base in die schwachbasische Substanz . . 55
f) Pikrate der verschiedenen Basen 55

7. Verlauf der Reaktion in Methylalkohol 56
8. Tertiäre Base aus Mononitrosochlorid und Diäthylamin . . . 57
9. Verlauf der Reaktion in Äther 57

Beiträge zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge.

Einleitung.

Die Tatsache, daß sich der Sauerstoff auch den leichtest entzündlichen Körpern gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur völlig passiv verhält, fand bekanntlich ihre Erklärung in der Entdeckung, daß das Molekül des Sauerstoffes aus zwei sehr fest miteinander verbundenen Atomen besteht, die erst bei hoher Temperatur so viel Bewegungsfreiheit erlangen, daß sie einzeln in Reaktion treten können.

Umsomehr mußten von jeher solche Stoffe Interesse erregen, die sich bereits bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur mit Sauerstoff langsam verbinden, d. h. die das Phänomen der sog. Autoxydation zeigen, und ebenso gaben jene Stoffe neue Rätsel auf, welche die Oxydationsvorgänge allein durch ihre Gegenwart erheblich beschleunigten, ohne scheinbar selbst sich dabei zu verändern: die Katalysatoren.

Zunächst behalf man sich mit der Annahme, daß die autoxydablen Körper ebenso wie die Katalysatoren oder Kontaktsubstanzen auf unerklärliche Weise imstande seien, das Sauerstoffmolekül zu spalten, und daß der so entstehende aktive Sauerstoff eben jene Erscheinungen hervorrufe.

Die Unklarheiten, die dieser Hypothese anhafteten, sollten aber nicht lange bestehen bleiben. Gestützt auf zum Teil schon weit zurückliegende Beobachtungen gelang es mehreren Forschern — ich nenne nur Van t'Hoff[1]), Baeyer[2]), Engler[3]), Traube[4]), Manchot[5]) und Bach[6]) — etwa im Jahre 1900 den Mechanismus der Oxydations-

---

[1]) Van t'Hoff, Vorlesungen über theor. und physik. Chemie, I, 196.
[2]) Baeyer und Villiger, B. 33, 1581.
[3]) B. 33, 1097.
[4]) B. 26, 1474.
[5]) Habilitationsschrift Göttingen, 1900.
[6]) Compt. rend. 124, 951. Monit. scient. 1897, 479.

reaktionen in seinen wichtigsten Phasen klarzulegen und einzelne vermittelnde Zwischenprodukte nachzuweisen.

Engler faßte dann 1904 die bis dahin vorliegenden Ergebnisse eigener und fremder Forschung auf diesem Gebiete in einer Monographie[7]) zusammen, wodurch eine Übersicht über das ganze verwickelte Gebiet bedeutend erleichtert wurde.

Im wesentlichen handelt es sich bei der modernen Auffassung der durch molekularen Sauerstoff veranlaßten Oxydationsvorgänge im Licht der namentlich von Engler und Bach ausgebauten Theorie um folgende prinzipielle Möglichkeiten:

I. Es erfolgt direkte Autoxydation, d. h. der zu oxydierende Stoff nimmt das Sauerstoffmolekül additiv auf; diese Reaktion läßt sich katalytisch, z. B. durch Lichtwirkung beschleunigen.

Das primär gebildete, in manchen Fällen (Terpentinöl) nachweisbare Peroxyd enthält aktiven Sauerstoff, der zur Oxydation eines weiteren Moleküls der Substanz verbraucht wird.[8]) Dabei entstehen zwei Moleküle des Oxydationsproduktes, beispielsweise beim Benzaldehyd:

a) $C_6H_5C\overset{H}{\underset{O}{}} + \overset{O}{\underset{O}{\|}} \longrightarrow C_6H_5\overset{H}{C}(-O-O-) \longrightarrow C_6H_5C(=O)-O-OH$

b) $C_6H_5C(=O)-O-OH + C_6H_5C\overset{H}{\underset{O}{} } = 2\,C_6H_5COOH.$

II. Es werden bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf Substanzen mit beweglichem Wasserstoff zwei Atome Wasserstoff abgespalten, die von dem Sauerstoffmolekül unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aufgenommen werden. Hierher gehört z. B. die Dehydrierung des Hydrazobenzols und des Phenylhydroxylamins.

III. Der Sauerstoff wird durch Kontaktsubstanz aktiviert, wobei er den Charakter eines typischen Oxydationsmittels erlangt. So erklärt sich nach der herrschenden Auffassung die Dehydrierungswirkung der fein verteilten Platinmetalle in der Bildung eines aktiven (endothermi-

---

[7]) Engler und Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig, 1904.

[8]) Der aktive Sauerstoff kann auch zur Oxydation eines fremden Körpers dienen.

schen) Peroxyds, das sich nach dem Verbrauch immer wieder neu bildet.

Im Grunde ist der Vorgang nach dieser Theorie analog der beim Bleikammerprozeß chemisch genauer definierten Sauerstoffübertragung durch das System $NO \rightleftarrows NO_2$. In diesem Sinne wird zur Zeit auch die katalytische Wirkung der Platinmetalle gegenüber den für den Fall II in Betracht kommenden Substanzen aufgefaßt. Es sollen dabei die primären Peroxyde den Verlauf der Oxydation (die eigentlich eine Dehydrierung ist) beschleunigen.

Daß die Autoxydation ungesättigter organischer Verbindungen in der direkten Addition von molekularem Sauerstoff nach I ihren Ausdruck finden kann, steht wohl außer Zweifel. Fraglich bleibt aber der Mechanismus derjenigen Autoxydationen, die als Dehydrierungen aufzufassen sind, soweit sie durch Katalysatoren — und diese kommen bei den wichtigsten Vorgängen dieser Art stets in Betracht — beeinflußt werden.

Hier stehen sich zwei Anschauungen gegenüber, von denen die eine die Beschleunigung auf die Aktivierung des Sauerstoffes (Peroxydbildung) zurückführt, während es nach der anderen der bewegliche Wasserstoff der zu dehydrierenden Verbindung ist, der aktiviert und nach Art des Knallgases auf dem Substrat des Katalisators verbrannt wird.

In neuerer Zeit ist nun Wieland auf Grund seiner Untersuchungen über Dehydrierungen zu dem Resultate gekommen, daß der Vorgang der zweiten Anschauung gemäß zu deuten ist.

Wieland konnte z. B. nachweisen,[9]) daß Alkohole mit Palladium in indifferenter Atmosphäre reagierten unter Bildung von Aldehyd und Palladiumwasserstoff. Die Reaktion kam wegen der Sättigung des Palladiums mit Wasserstoff bald zum Stillstand, setzte aber sofort wieder ein, wenn man Luft zuleitete, deren Sauerstoff den Wasserstoff im Palladium verbrannte.

In einer späteren Mitteilung[10]) ist sogar der Nachweis geführt, daß auch die Oxydation von Aldehyd zur Säure bei Gegenwart von Wasser und Palladium in diesem Sinne vor sich geht, auch wenn kein

---

[9]) B. 45, 488.
[10]) B. 45, 2606.

freier Sauerstoff hinzutreten kann; es wird dann einfach das Hydrat des Aldehyds dehydriert:

$$C_6H_5C\overset{O}{\underset{H}{}} + H_2O + Pd = C_6H_5C\overset{H}{\underset{OH}{\overset{OH}{}}} + Pd$$
$$= C_6H_5COOH + PdH_2.$$

Es gelang Wieland ferner der Nachweis, daß selbst typische Oxydationsmittel, wie Silberoxyd, mit ganz trockenem Aldehyd nicht reagieren; erst wenn eine Spur Wasser hinzukommt, setzt die Reaktion kräftig ein.

Ebenso ließ sich nachweisen,[11]) daß auch die Verbrennung von Kohlenoxyd zur Kohlensäure, die bekanntlich nur bei Gegenwart von Spuren von Wasser vor sich geht, auf gleicher Grundlage zu deuten ist, indem dabei intermediär Ameisensäure auftritt.

Aus alledem geht hervor, daß alle diese bisher als Oxydationen angesehenen Vorgänge ihrem Wesen nach Dehydrierungen sind. Der Sauerstoff hat nichts weiter dabei zu tun, als durch Verbrennen des aktivierten Metallwasserstoffes nach Art der Knallgasverbrennung das Palladium zu regenerieren.

Nun zeigen aber diese Aldehyde an sich schon bei Gegenwart von Luft starke Autoxydation, und auch diese wird durch Palladium erheblich beschleunigt, einerlei, ob dabei Wasser zugegen ist oder nicht.

Zur Erklärung dieser Erscheinung braucht man jedoch nicht auf das Englersche Peroxyd zurückzugreifen, es reicht die Annahme völlig aus, daß die starke Sauerstoffkonzentration auf der großen Oberfläche des Metalles im Sinne des Massenwirkungsgesetzes die Beschleunigung zustande bringt.

Zweck der folgenden Untersuchung war nun, an einer Reihe von Substanzen die Wirkungsweise des Palladiums zu prüfen, einmal um die Natur der Dehydrierungsvorgänge näher kennen zu lernen, dann um der noch wenig untersuchten Autoxydation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen näher zu kommen und dabei auch das Acetylensystem zu berücksichtigen; endlich interessierte auch besonders das Verhalten eines Körpers mit zwei aggressiblen Gruppen, wie sie der Zimtaldehyd aufweist.

---

[11]) B. 45, 679.

Theoretischer Teil.

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Substanzen:

I. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe:
   Dicyklopentadiën,
   Phenylacetylen u.
   Camphen.
II. Zimtaldehyd und zum Vergleich
   Zimtsäureester.
III. Oxysäuren- und Aldehyde:
   Milchsäure u.
   Traubenzucker.

Es ergab sich dabei, daß sowohl die Autoxydation der unter I und II genannten Substanzen, als auch die Dehydrierungsreaktionen (Teil III) durch das Palladium erheblich beschleunigt wurden.

Im Dicyklopentadiën sind bekanntlich zwei reaktionsfähige Doppelbindungen vorhanden; ich unternahm den Versuch in der Hoffnung, die Fünfringe dadurch aufzuspalten, wie es in meiner nachfolgenden Arbeit über diesen Kohlenwasserstoff eingehend auseinandergesetzt ist; ich konnte jedoch nur eine Anlagerung von Sauerstoff zu einem zweifachen Peroxyd erreichen. Die Substanz reagiert also augenscheinlich genau so wie es die Theorie von Engler voraussehen ließ. Bemerkenswert ist hierbei, daß der aufgenommene Sauerstoff sich in nicht aktiviertem Zustande im Molekül befindet. Ähnliche Erscheinungen sind auch von Engler im Verlauf seiner Arbeiten beobachtet worden.

Etwas mehr ergab schon der Versuch mit Phenylacetylen; ich ging hierbei mit großer Vorsicht zu Werke, da ich eine heftige Einwirkung, wenn nicht eine Explosion beim Zusammenbringen des Kohlenwasserstoffes mit Palladium erwartete. Doch zeigte sich vielmehr die Substanz sehr träge und nahm den Sauerstoff auch bei 80—90° nur sehr langsam auf, und ich vermute deshalb, daß der Peroxydbildung an der dreifachen Bindung durch die Art der Absättigung veranlaßte Hinderungen im Wege stehen.

Es gelang mir ein amorphes, sauerstoffhaltiges Produkt von neutralem Charakter zu isolieren, das aber nur einen sehr geringen Sauerstoffgehalt — etwa ein O auf $C_{14}H_{10}$ — aufwies, und aus dem sich nicht viel entnehmen ließ.

Zweifellos gelang es jedoch die Produkte einer oxydativen Spaltung des Moleküls nachzuweisen: Benzoesäure und Kohlendioxyd:

$$C_6H_5CH{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_5COOH + CO_2.$$

Man kann also, wenn auch nur langsam, auf diese Weise die dreifache Kohlenstoffbindung mit Hilfe von molekularem Sauerstoff sprengen. Als Zwischenprodukt ist hier wohl ein Peroxyd anzunehmen, das weiterhin mit Wasser unter Bildung der Carboxylgruppe und Wasserstoffsuperoxyd reagiert hat.

Trotz wochenlanger Einwirkung des Sauerstoffes war noch der größte Teil des Kohlenwasserstoffes unverändert.

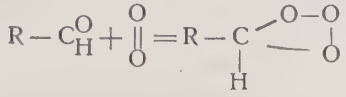
Sehr interessant verlief die Reaktion beim Camphen. Bei diesem Kohlenwasserstoff bildete sich infolge der bekannten Reaktionsträgheit seiner Doppelbindung kein Peroxyd, er wurde vielmehr dehydriert, wobei sich zwei Moleküle zusammenlagerten. So entstand ein Kohlenwasserstoff von der doppelten Molekulargröße, der sich gegen Permanganat völlig beständig erwies, und auch sonst z. B. von heißer konzentrierter Schwefelsäure nur sehr langsam verändert wurde. Die Konstitutionsermittlung des prächtig kristallisierten neuen Kohlenwasserstoffes lag außerhalb des Rahmens der vorliegenden Untersuchung.

Nebenbei entstanden geringe Mengen von Säuren, auch Kohlendioxyd, merkwürdigerweise entsteht aber kein Kampfer, der durch andere Oxydationsmittel, z. B. auch durch Ozon, so leicht aus Camphen gebildet wird, oder höchstens minimale Spuren davon.

Wir haben es hier also im Effekt mit einer Dehydrierungsreaktion zu tun; damit ist allerdings nicht gesagt, daß die Entstehung des Kohlenwasserstoffes nicht am Ende doch durch einen primären sauerstoffhaltigen Körper vermittelt wird.

Der Zimtsäureester erwies sich auffallenderweise gegenüber dem Sauerstoff-Palladium als sehr träge. Er nahm nur ganz wenig Sauerstoff auf und blieb zum weitaus größten Teile unverändert. Der Sauerstoff hatte sich zudem größtenteils nicht einmal an die Doppelbindung angelagert, denn es war nur eine minimale Menge eines amorphen Peroxyds aufzufinden; dagegen war eine Art oxydativer Verseifung eingetreten, es ließ sich nämlich freie Zimtsäure neben Essigsäure nachweisen. Benzoesäure war nicht entstanden.

Beim Zimtaldehyd erwartete ich wieder eine heftige Reaktion, da Benzaldehyd unter diesen Umständen sehr energisch reagiert. Es zeigte sich aber, daß die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe gegenüber dem molekularen Sauerstoff



durch die benachbarte Kohlenstoffdoppelbindung stark herabgesetzt wird. Der Zimtaldehyd verhielt sich noch bei 50° ganz träge und begann erst bei 80—90° Sauerstoff aufzunehmen, nun allerdings auch in bedeutender Menge. Er ließ jetzt auch eine große Menge Kohlensäure entstehen; dennoch fand sich beim Aufarbeiten noch unveränderter Aldehyd vor.

Durch fraktionierte Fällung mit verdünnter Salzsäure konnten zwei saure Körper isoliert werden, ein tiefrot gefärbter amorpher und ein farbloser kristallinischer. Der letztere erwies sich als Zimtsäure, während der erste ein Peroxyd darstellt, das jedoch auch eine Carboxylgruppe enthält.

Die Entstehung dieses sauren Peroxydes ist insofern interessant, als aus Zimtsäureester bei der Oxydation nur eine minimale Menge Peroxyd zu erhalten ist. Man muß deshalb wohl annehmen, daß hier die Addition des Sauerstoffes an die Doppelbildung früher erfolgt ist als die Dehydrierung der Carbonyl- zur Carboxylgruppe. Die Substanz erweist sich als Peroxyd dadurch, daß sie aus Jodkalium langsam Jod frei macht.

Bei der Milchsäure findet eine typische Dehydrierung statt, wie sie schon in der zitierten Arbeit von Wieland konstatiert worden ist. Es entstand nämlich Brenztraubensäure, die durch ihr Phenylhydrazon in reichlicher Menge nachgewiesen werden konnte. Der Verlauf des Prozesses ist hier ein so glatter, daß die Methode zur präparativen Darstellung der nicht gerade leicht zugänglichen Brenztraubensäure vorgeschlagen werden kann. Die Dehydrierung blieb indessen hierbei nicht stehen, sondern führte weiter zu einer teilweisen Spaltung des Moleküls in Essigsäure und Kohlendioxyd, die beide gut nachgewiesen werden konnten. Diese mit den einfachen Mitteln des

gewöhnlichen Sauerstoffes unter katalytischer Beihilfe von Palladiumschwarz erreichte Umwandlung der Milchsäure in Essigsäure und Kohlendioxyd hat insofern eine tiefere Bedeutung, als sie eine Nachahmung biologischer Oxydationsvorgänge darstellt. Milchsäure wird bekanntlich von vielen Physiologen für das erste Zerfallprodukt der Glukose bei deren Verbrennung im Organismus angesehen, und Neuberg hat in den letzten Jahren auf Grund der gleichen Ideen den Zerfall der Milchsäure und der Brenztraubensäure unter der Wirkung von Enzymen untersucht. Die Reaktion, die ich hier unter der Wirkung des Palladium-Mohrs vor sich habe gehen sehen, hat Neuberg in drei Stadien erreicht, indem er sich zur Dehydrierung der Milchsäure in Brenztraubensäure der in vielen Fällen fermentartigen Wirkung des Lichtes bediente, während er für den zweiten Teil, die Abspaltung des Kohlendioxyds ein als „Carboxylase" bezeichnetes Enzym entdeckte. Die dritte Stufe, der Übergang des Acetaldehyds in Essigsäure, ist wieder nach den erwähnten Arbeiten von Wieland als ein typischer Dehydrierungsvorgang aufzufassen. Es ist nach den mit dem Palladiumschwarz gemachten Erfahrungen höchst wahrscheinlich, daß in der untersuchten Reaktion der Katalysator außer seiner Dehydrierungswirkung auch die Funktion der Carboxylase ausgeführt hat.

Noch näher hat mich mit biologischen Fragen die Untersuchung der Glukose selbst in Berührung gebracht. Es hat von jeher und mit Recht das Staunen der Physiologen und Chemiker erregt, daß der Traubenzucker, dieser gegen typische Oxydationsmittel verhältnismäßig so resistente Stoff, in den Zellen bei niedrigen Temperaturen glatt und mühelos zu Kohlendioxyd verbrannt wird. Die Erklärung geht fast ausnahmslos dahin, daß die Reaktion durch energisch wirkende Fermente vermittelt werde, die die Aufgabe haben, den bei der Verbrennung nötigen Sauerstoff im Sinne der Englerschen Theorie zu aktivieren und so die Verbrennung zu bewerkstelligen. Nun kann aber von einer Autoxydation nur dann die Rede sein, wenn man annimmt, das Traubenzuckermolekül erleide mit solchem aktivierten Sauerstoff eine regelrechte Oxydation, wie z. B. durch Permanganat oder ähnliche Oxydantien. Für eine Addition, wie sie z. B. beim Benzaldehyd sicher nachgewiesen ist, bietet aber das Glukosemolekül — die Aldehydgruppe steht ja in ätherartiger Bindung — keinen

Angriffspunkt. Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen[12]) ist nun aber die Oxydation des Traubenzuckers zweifellos ein Dehydrierungsvorgang. Mir fiel die Aufgabe zu, die Art des Verlaufes und seine Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen, und womöglich den Weg des Abbaues durch Isolierung von Zwischenprodukten festzulegen. Es zeigte sich, daß Traubenzucker schon bei Bluttemperatur mit ziemlich großer Geschwindigkeit durch Sauerstoff und Palladiumschwarz verbrannt wird. Bei Ausdehnung der Oxydation über einige Tage ließ sich eine bestimmte Menge Traubenzucker unter den angegebenen Bedingungen zum größten Teil verbrennen. Aus dem Rückstand war mit Hilfe des Bleisalzes in geringer Menge eine kristallisierte Säure isolierbar, deren Agnoszierung aber vorerst nicht möglich war. Sicherlich aber wird die eingehende Fortsetzung dieser Dehydrierungsreaktion wichtige Einblicke in die Natur des oxydativen Glukosezerfalles bringen. Als bemerkenswert sei noch erwähnt, daß Essigsäure bei meinen Versuchen auch nicht spurenweise zu erhalten war. Damit entfällt auf Grund der oben festgestellten Tatsachen, wenigstens für den durch Palladiumschwarz beschleunigten Vorgang die Hypothese eines primären Zerfalls des Traubenzuckers in zwei Moleküle Milchsäure.

---

[12]) Diese Angaben verdanke ich einer freundlichen Privatmitteilung des Herrn Professor Wieland.

Experimenteller Teil.

Es wurde bei diesen Versuchen der von Willstätter[13]) beschriebene Apparat benutzt. Das Palladium sowie die Substanz wurden in ein birnenförmiges Glasgefäß gebracht, dessen rechtwinklig umgebogenes Ansatzrohr beim Schütteln als Drehungsachse diente und zugleich die Verbindung mit dem Sauerstoffbehälter, einem umgekehrt eingespannten, graduierten Schüttelzylinder, herstellte. Nach dem Einbringen der Substanz wurde stets evakuiert und der ganze Apparat mit Sauerstoff gefüllt. Der Abschluß wurde durch Wasser, bei anderen Versuchen zur Bestimmung der entstehenden Kohlensäure durch titriertes Barytwasser hergestellt.

Dicyklopentadiën.

Der Versuch mit Dicyklopentadiën ist im experimentellen Teil des zweiten Teiles meiner Arbeit, auf S. 41, beschrieben.

Phenylacetylen.

2 g Phenylacetylen werden unverdünnt mit ca. 1 g Palladium im Sauerstoff mehrere Tage bei 80—90° geschüttelt. Das Phenylacetylen nahm dabei 165 ccm Gas auf, und es ließ sich in der Birne Kohlendioxyd in ziemlicher Menge nachweisen.

Man nimmt in Äther a) auf, schüttelt diesen mit Soda aus, säuert nach der Trennung die Lauge an und nimmt die entstandenen Säuren in Äther b). Dieser hinterläßt Kristalle, die aus heißem Wasser mit Tierkohlezusatz umkristallisiert scharf den Schmelzpunkt 121° der Benzoesäure zeigen. Mit konz. Schwefelsäure und Alkohol ließ sich auch der Geruch nach Benzoesäureester zweifellos feststellen.

Der Äther a) enthält noch ziemlich viel unveränderten Kohlenwasserstoff. Man läßt diesen bis zum Verschwinden des Geruchs nach Phenylacetylen an der Luft stehen, nimmt den glasig erstarrten Rückstand wieder in wenig Äther auf, fällt mit Gasolin einen flockigen, braunen Körper aus, saugt ab und trocknet im Vakuum. Das so erhaltene Rohprodukt schmilzt bei ca. 180° unter Zersetzung, nachdem es bereits von 145° ab zu verkohlen begonnen hat. Die Analyse ergab:

---

[13]) R. Willstätter und Daniel Hatt, B. 45, 1472.

0,1250 g gaben 0,3944 g CO_2 und 0,0657 g H_2O, woraus sich ergibt:

C = 86,08 %	ein Resultat, das etwa auf eine Formel
H = 5,84 %	$C_{14}H_{10}O$ stimmen könnte, wofür sich be-
O = 8,08 %	rechnet: C = 86,59 %
	H = 5,15 %
	O = 8,25 %,

doch ist nicht recht einzusehen, wie etwa ein Körper

$$C_6H_5C{=}\underset{\diagdown O \diagup}{C}C_6H_5$$

sich hätte bilden sollen.

Durchaus einleuchtend ist dagegen die nachgewiesene Spaltung in Kohlensäure und Benzoesäure:

$$C_6H_5C{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_5COOH + CO_2.$$

Camphen.

5 g reines Camphen („Kahlbaum") werden mit 10 ccm Eisessig und Palladium in Sauerstoffatmosphäre bei 80—90° 30—40 Stunden geschüttelt. Es werden 550 ccm absorbiert.

Danach wird in Äther aufgenommen, mit Soda ausgeschüttelt,[14]) und der getrocknete Äther in einem Kolben auf dem Dampfbade verjagt. Der Rückstand, der sogleich fest wird, wird mit wenig kaltem Alkohol digeriert und abgesaugt, wobei er fast rein weiß wird. Aus Alkohol umkristallisiert zeigt er den Schmelzpunkt 183—183$^1/_2$°. Die Probe wird beim Abkühlen schon bei 175° wieder fest. Die Analysen ergaben:

I.	0,1650 g	gaben	0,5343 g CO_2	und	0,1671 g H_2O.
II.	0,1449 g	„	0,4697 g „	„	0,1474 g „
III.	0,1799 g	„	0,5822 g „	„	0,1474 g „
IV.	0,1782 g	„	0,6763 g „	„	0,1809 g „

Gefunden:				Berechnet für:
I.	II.	III.	IV.	$C_{20}H_{30}$:
C = 88,30 %;	88,40 %;	88,27 %;	88,22 %;	C = 88,88 %;
H = 11,27 %;	11,32 %;	11,29 %;	11,28 %;	H = 11,11 %;

[14]) Die Soda nimmt außer dem Eisessig geringe Mengen von Säuren auf, die nicht näher untersucht wurden.

Bei einer Molekulargewichtsbestimmung in 10,55 g Benzol gaben 0,2381 g Substanz eine Depression von 0,438° C., woraus sich ergibt:

$$M = 271{,}8;\ \text{berechnet für } C_{20}H_{30}:\ M = 270.$$

Der erste alkoholische Auszug des Rohproduktes, der braun gefärbt ist, wird mit Wasserdampf destilliert. Es geht ein weißer, im Kühler sofort erstarrender Körper mit über, dem nach einiger Zeit ein farbloses Öl folgt. Beide Fraktionen riechen intensiv nach Kampfer. Der feste Körper wurde nochmals der Wasserdampfdestillation unterworfen, abgesaugt und auf Ton im Exsikkator ohne zu evakuieren kurze Zeit getrocknet. Er riecht sehr stark nach Kampfer, dem er auch im Aussehen ähnelt, schmilzt aber schon bei 48°.

Es wurde versucht, nach der Auwersschen Methode daraus das Kampferoxim darzustellen, doch ohne jeden Erfolg. Es liegt deshalb weder Kampfer, noch etwa Camphenilon, sondern noch nicht angegriffenes Camphen vor.

Zimtsäureester.

2 g Zimtsäureäthylester werden bei 80—90° mit Palladium und Sauerstoff ohne Lösungsmittel geschüttelt.

Es werden in mehreren Tagen nur 85 ccm Sauerstoff aufgenommen und es entsteht nur eine so geringe Menge Kohlensäure, daß diese den Titer der Sperrflüssigkeit nicht merklich verändert.

Das mit Äther aufgenommene Reaktionsprodukt wird mit Soda ausgeschüttelt; in dieser läßt sich dann freie Zimtsäure[15]) nachweisen, die nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 130—132° zeigt.

Beim Destillieren der angesäuerten Sodalösung geht sehr wenig Essigsäure über, die im Destillat durch Baryumhydroxyd gebunden und nach dem Eindampfen durch Geruch und Esterbildung nachgewiesen wird.

Nach dem Abdampfen des Äthers wird der in großer Menge noch unverändert vorhandene Ester mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand ausgeäthert. Der Äther enthält eine geringe Menge eines mit Gasolin ausfällbaren Körpers, der dem aus Dicyklopentadiën erhaltenen Peroxyd sehr ähnlich sieht.

---

[15]) Eine sehr geringe Menge freier Säure enthielt der verwendete Ester bereits.

Zimtaldehyd.

3 g Zimtaldehyd werden mit 5 ccm Eisessig und Palladium in Sauerstoff geschüttelt, zunächst bei Zimmertemperatur, wobei jedoch nichts absorbiert wird, auch bei 50° zeigt sich noch keine merkliche Abnahme. Erst bei 80—90° werden dann sehr langsam und gleichmäßig 845 ccm Sauerstoff aufgenommen, wobei sich eine sehr große Menge Baryumkarbonat abscheidet.

5 ccm der Sperrflüssigkeit brauchten zur Neutralisation
vorher: 4,88 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4,
nachher: 3,51 „ „ „ „
die Menge der Flüssigkeit war 1130 ccm, also sind

$$\frac{(4{,}88 - 3{,}51) \cdot 1 \cdot 1 \;\cdot\; 1130}{5 \;\cdot\; 2 \cdot 10 \;\cdot\; 1000} \;\cdot\; 44 \text{ g } CO_2 = 0{,}6812 \text{ g } CO_2$$

gebildet worden.

Das Reaktionsprodukt wird mit Äther aufgenommen, der Äther mehrmals mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser ausgeschüttelt. Die mit dem Wasser vereinigte Lauge wird einmal ausgeäthert, der Äther mit dem anderen zusammen verjagt, und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Es geht etwas unveränderter Zimtaldehyd über.

Der Destillationsrückstand wird filtriert und dann ausgeäthert, der getrocknete Äther hinterläßt eine sehr geringe Menge scharf riechendes Öl, das allmählich fest wird; es wird nicht näher untersucht.

Die mit dem Wasser vereinigte, tiefrote Lauge wird vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei ca. 1 g eines rotgefärbten Körpers ausfällt, der abgesaugt und getrocknet wird. Hierauf wird die Lauge vollends neutralisiert, und es fällt dabei noch eine farblose Substanz aus, die ebenfalls abgesaugt und getrocknet wird.

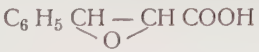
Die nunmehr saure Mutterlauge wird ausgeäthert; der getrocknete Äther hinterläßt gelbliche Kristalle neben sehr wenig durchdringend riechendem Öl.

Der gefärbte Körper wird mit Äther extrahiert, in dem er unlöslich ist, und hierauf in wenig Eisessig gelöst. Auf Zusatz von viel Äther fällt ein schwachgelber amorpher Niederschlag aus, der abgesaugt und ohne weitere Reinigung zur Analyse gebracht wird. Diese ergibt:

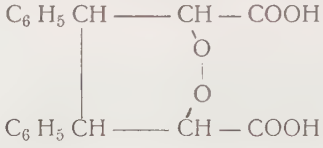
0,1696 g Substanz gaben 0,4199 g CO_2 und 0,0738 g H_2O
0,0352 g „ „ 0,0865 g CO_2 „ 0,0182 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_9H_8O_3$:
C = 67,51 %;	67,05 %	C = 65,85 %
H = 4,83 %;	5,68 %	H = 4,87 %
O = 27,66 %;	27,27 %	O = 29,27 %.

Es ist also nur ein Atom Sauerstoff an die Doppelbindung getreten, dennoch dürfte eine Formulierung



kaum das richtige treffen, da die Substanz aus Jodkalium langsam Jod frei macht, sich also wie ein Peroxyd verhält. Es ist vielmehr anzunehmen, daß zwei Moleküle Säure mit einem Molekül Sauerstoff unter Entstehung einer neuen Kohlenstoffbindung, etwa



sich vereinigt haben.

Die ätherische Mutterlauge wird mit Wasser versetzt an der Luft verdunstet; es bleibt eine zähe Haut zurück, die sich wieder in Eisessig löst und auf Zusatz von Äther wieder gelbliche Flocken ausscheidet, die mit dem Peroxyd identisch sind.

Der zweite, schwachgefärbte Körper zeigte nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle den Schmelzpunkt 130—131°, ist also Zimtsäure (Schmelzpunkt 133°).

Milchsäure.

3 ccm einer 9,2 normalen Milchsäurelösung wurden mit noch 3 ccm Wasser und 1 g Palladium im Sauerstoff mehrere Tage geschüttelt, die Temperatur wurde jedoch diesmal bei 40—50° gehalten. Um auch etwa entstehende Kohlensäure bestimmen zu können, wurde als Absperrflüssigkeit eine klare, titrierte Lösung von Baryumhydroxyd verwendet.

Nach einigen Tagen sind 150 ccm Gas absorbiert, es wird nunmehr die übrige Gasmasse durch das Barytwasser gesaugt, dieses filtriert und wieder titriert.

5 ccm Barytwasser hatten zur Neutralisation vor dem Versuch 5,4 ccm $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure gebraucht, jetzt 4,96 ccm derselben Lösung. Die Menge des Barytwassers war 1275 ccm, woraus sich die Menge der Kohlensäure wie folgt berechnet:

$$\frac{1275}{1000} \cdot \frac{(5{,}4 - 4{,}96)}{5} \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{2} \cdot 44\,\text{g } CO_2, \text{ oder } 0{,}2468\,\text{g } CO_2.$$

Die Stärke der Milchsäure selbst war so gut wie unverändert geblieben.

Die vom Palladium abfiltrierte Reaktionsflüssigkeit wird nunmehr destilliert, das saure Destillat mit Barytwasser neutralisiert und eingedampft. Dann wird mit Schwefelsäure die Säure frei gemacht, und am Geruch, an der Esterbildung und der kristallinischen Fällung mit Silbernitrat als Essigsäure erkannt.

Der Destillationsrückstand wird mit Phenylhydrazin und etwas Salzsäure versetzt, wobei ein gelblicher Niederschlag in reichlicher Menge ausfällt. Dieser wird abgesaugt, getrocknet und aus wenig Alkohol umkristallisiert, aus dem er in feinen gelben Nadeln herauskommt. Der Schmelzpunkt ist 187°.

Es dürfte sich wohl um Brenztraubensäure-Phenylhydrazon (Schmelzpunkt 192°) handeln.

Traubenzucker.

2 g Traubenzucker, in 20 ccm Wasser gelöst, werden mit ca. 1 g Palladium im Sauerstoff ca. 80 Stunden bei 40—50° geschüttelt unter Verwendung von Barytwasser als Absperrflüssigkeit.

Da sich eine große Menge Baryumkarbonat abscheidet, wird nach Absorption von 385 ccm Sauerstoff die ganze Gasmasse durch die Lauge gesaugt, und der Apparat mit frischem Sauerstoff gefüllt.

Es werden nochmals 110 ccm Gas aufgenommen, der Rest wird wieder durch die Lauge gesaugt; es sind also im ganzen rund 500 ccm Sauerstoff verbraucht worden.

5 ccm des vorher genau $^1/_{10}$ norm. Barytwassers brauchten danach nur noch 3,86 ccm einer $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure zur Neutralisation. Die Menge der Lauge war 1210 ccm, es wurde also Kohlensäure gebildet:

$$\frac{(5 - 3{,}86)}{5} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{1210}{1000} \cdot 44\,\text{g } CO_2 = 0{,}6069\,\text{g } CO_2.$$

Die vom Palladium abfiltrierte Lösung wurde im Meßkolben auf 50 ccm aufgefüllt und davon zweimal je 5 ccm mit $^1/_{10}$ norm. Kalilauge titriert. Es wurden dabei je ca. 7,4 ccm rasch neutralisiert, und dann im Verlaufe einiger Stunden noch ca. 1 ccm, zusammen 8,15 bzw. 8,33 ccm.

5 ccm der Lösung wurden auch durch Destillation auf Essigsäure geprüft, doch war solche nicht nachzuweisen.

Die übrigen $^7/_{10}$, entsprechend 1,4 g Traubenzucker, wurden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; es bleibt ein amorpher, hartsplitteriger Rückstand von 1,1042 g = 78,8 % des Traubenzuckers.

Diese werden dann im Wasser gelöst, mit Bleiacetat gefällt, die Bleisalze abgesaugt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom PbS abgesaugt, mit warmem Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Kali verdunstet. Der Rückstand zeigt Tendenz zum Kristallisieren.

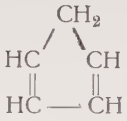
Die Mutterlauge vom Bleisalz wird mit frisch gefälltem Bleikarbonat versetzt und längere Zeit damit geschüttelt. Darnach wird abgesaugt, das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, zwecks völliger Zersetzung mehrmals mit verdünnter Essigsäure aufgenommen und wieder H_2S eingeleitet. Endlich wird vom PbS abgesaugt und auch diese Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht.

Ebenso wird die Mutterlauge vom Bleisalz verdunstet; sie hinterläßt ein zähes Öl.

Über das Dicyklopentadien.

Einleitung.

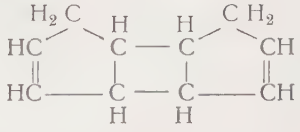
Über die Formel des Cyklopentadiëns als Fünfring mit zwei benachbarten Doppelbindungen



dürfte nach den eingehenden Untersuchungen von Thiele[16]) kaum mehr irgend ein Zweifel bestehen, auch Untersuchungen der Molekularrefraktion,[17]) sowie der Anlagerungsderivate[18]) stimmen damit völlig überein.

Anders ist es jedoch mit der Formel des dimolekularen Körpers, des Dicyklopentadiëns, das sich durch spontane Polymerisation aus dem monomolekularen bildet, und durch einfaches Erhitzen auf seinen Siedepunkt wieder langsam in das monomolekulare gespalten wird.

Die seinerzeit von Krämer und Spilker[19]) aufgestellte Formel



[16]) B. 33, 666 ff., und A. 314, 296.
[17]) Krämer und Spilker, B. 29, 552; Auwers, B. 43, 820; Stobbe, A. 391, 151; Eykmann, C. 1907, II, 1211.
[18]) C. 1913, II, 989.
[19]) B. 29, 552.

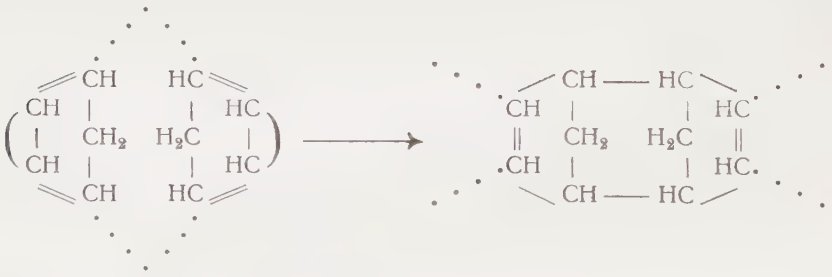
ist zwar durch mancherlei Argumente[20]) gestützt, sie erscheint jedoch ohne weiteres dadurch unwahrscheinlich, daß sie die leichte Bildung eines Vierrings bei der Polymerisation voraussetzt, der bekanntlich ein sehr unbeständiges Gebilde ist. Namentlich ist es bei anderen, ähnlichen Polymerisationsprodukten, wie z. B. der Truxillsäure (aus 2 Molekülen Zimtsäure) nie gelungen, im Abbau ein Derivat des Tetramethylens zu erhalten, auch hat sich bei anderen Polymerisationen gezeigt, daß ganz anders konstituierte Dimere entstehen können, wie aus Styrol das Distyrol,[21])

$$2\,C_6H_5-CH=CH_2 \longrightarrow C_6H_5-CH-CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH=CH-C_6H_5$$

oder aus Isopren der Kautschuck.

Diese Unsicherheit veranlaßte Wieland zur Untersuchung der Anlagerungsprodukte von N_2O_4 an das Dicyklopentadiën.[22]) Nach seinen Resultaten müßten im Dicyklopentadiën 2 benachbarte Doppelbindungen vorliegen, da sich dabei ein Pseudonitrosit mit Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung ergibt, was mit der Krämerschen Formel ebenfalls unvereinbar ist.

Hierauf fußend, stellt nun H. Stenzl[23]) die Ansicht auf, daß die Polymerisation als 1—4 Addition, aber nicht, wie Veraguth[24]) meint, in einer Ebene,



sondern räumlich vor sich gehe:

---

[20]) Krämer und Spilker, B. 29, 552; Kanonikow, C. 1899, II, 860; J. F. Eykmann, C. 1913, II, 989.
[21]) Stobbe, A. 371, 287 ff.
[22]) A. 360, 308 u. 309; B. 39, 1492.
[23]) Dissertation Hans Stenzl, München 1908
[24]) Dissertation Veraguth, München 1905.

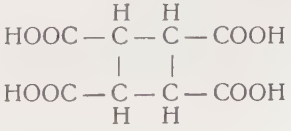
Diese Formel würde die Entstehung eines Pseudonitrosits erklären und würde auch den Thieleschen Anschauungen Rechnung tragen.

Andererseits müßte aber so bei der Polymerisation ein Sechsring, wenn auch ein räumlich sehr komplizierter, gebildet werden, und es würde nunmehr die Erklärung der leichten Depolymerisation durch Erhitzen auf die größten Schwierigkeiten stoßen.

Eine Beobachtung von Eykmann,[25]) daß sich bezüglich der Molekularrefraktion die Fünfringe im Dicyklopentadiën wie einfache Seitenketten verhalten, wäre eventuell mit beiden Formeln vereinbar; das Cyklopentadiën verhält sich ja auch sonst durchaus wie ein aliphatischer Körper.

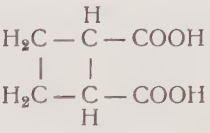
Stenzl selbst hält seine Formulierung nicht für sonderlich beweiskräftig und möchte die Entscheidung bis zu einer gründlichen Untersuchung des Körpers verschoben wissen.

In der Hoffnung, diese Frage zu klären, habe ich mich nun von neuem an die Bearbeitung des dimeren Kohlenwasserstoffes gemacht; ich hielt es für das aussichtsreichste, einen oder beide Fünfringe aufzuspalten, wozu die Doppelbindungen ja auch geradezu einluden, um aus dem zurückbleibenden Gebilde auf die Struktur des Ganzen zu schließen. Ich ließ mich dabei auch von der Hoffnung leiten, durch die Oxydation eventuell die beiden Fünfringe nach der Aufspaltung bis auf je 2 Karboxylgruppen verbrennen zu können, und so, wenn die Krämer-Spilkersche Formel richtig war, zu einer symmetrischen Tetrakarbonsäure des Tetramethylens zu kommen,



[25]) C. 1907, II, 1211.

und über diese die schon von Perkin[26]) beschriebene Dikarbonsäure



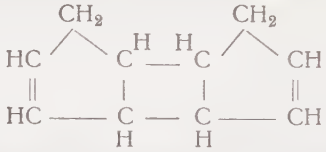
zu erreichen.

Angaben über solche Versuche sind in der Literatur bereits mehrfach niedergelegt,[27]) doch hat keiner zum Ziele geführt, da die Substanz stets völlig zerstört wurde.

Auch mir ist es, um das gleich vorweg zu nehmen, in keinem Falle gelungen, einen Körper zu fassen, der geeignet gewesen wäre das Dunkel zu lichten. Es ist mir die Darstellung vieler völlig beständiger und schön kristallisierter Derivate gelungen, sobald man sie aber zur Aufspaltung auch nur eines Ringes veranlassen wollte, leisteten sie entweder passiven Widerstand oder sie verwandelten sich in nicht charakterisierbare Produkte.

Wurde so das eigentliche Ziel der Arbeit, die endgültige Konstitutionsermittlung des interessanten Kohlenwasserstoffes, auch nicht erreicht, so bringt die vorliegende Untersuchung, die außer anderen einfachen Derivaten namentlich die Ketone der Reihe kennen lehrt, doch wertvolles Material für die Systematik der noch wenig durchgearbeiteten Gruppe.

Für die Formulierung der neu entdeckten Substanzen möchte ich im folgenden die Formel von Krämer und Spilker



beibehalten und möchte zugleich für den zweiwertigen Rest C_8H_{10} des Dicyklopentadiëns das Abkürzungszeichen

$$\text{Ɗ}, \text{ resp. } \text{D}$$

einführen; der Kohlenwasserstoff wäre dann also ausgedrückt durch:

---

[26]) B. 26, 2244.

[27]) Roscoe, Ann. 232, 348; Etard und Lambert, Compt. Rend. 112, 945—947, (B. 24, II, 555—556); Krämer und Spilker, B. 29, 552.

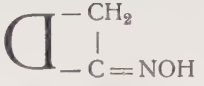
Theoretischer Teil.

A. Direkte Oxydation.

Ich begann meine Versuche zur Öffnung eines Ringes naturgemäß an dem Kohlenwasserstoff selbst. Aber ob ich mit Permanganat in wässeriger oder in Acetonlösung, ob ich mit Chromsäure in Eisessig oder in Wasser arbeitete, ob ich eine berechnete Menge des Oxydationsmittels anwandte, oder eine geringere, stets ergab sich nach Entfernung der anorganischen Bestandteile dasselbe Resultat: braune, harzige, unerquickliche Produkte von Säurecharakter.

Nur ein Versuch, das Dicyklopentadiën mit molekularem Sauerstoff unter Vermittlung von fein verteiltem Palladium zu oxydieren, ergab insofern einen Erfolg, als ich einen amorphen Körper isolieren konnte, der zweifellos ein Peroxyd darstellt.

Die Ringaufspaltung ließ sich also so nicht erreichen. Ich griff nunmehr auf das bereits von Wieland[28]) dargestellte echte Oxim zurück,



das nur noch eine cyklische Doppelbindung enthalten konnte; es verhielt sich aber bei der Oxydation nicht anders als der Kohlenwasserstoff selbst. Es konnten im Reaktionsprodukt zwar geringe Mengen einer Säure nachgewiesen werden, die auch ein Bleisalz bildete; die daraus isolierte Säure zeigte aber höchst unangenehme Eigenschaften, und war auch nur in minimaler Menge zu erhalten. Immerhin sind mir hier zum Teil bedeutende Verbesserungen bei der Darstellung des Oxims und der zu ihm führenden Zwischenprodukte gelungen, und es konnte aus dem Oxim auch ein gut kristallisiertes Dibromid dargestellt werden.

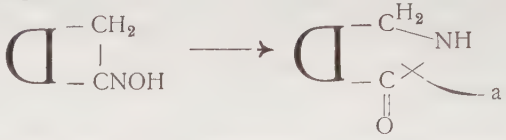
Ich wandte mich nunmehr der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf dieses Oxim zu. Dieser Versuch war 1906 schon von Wieland angestellt worden;[29]) es konnte damals in der Reaktionsflüssigkeit kein Hydroxylamin nachgewiesen werden, und Wieland sprach deshalb die Vermutung aus, das in geringer Menge entstehende, leichtflüchtige Öl könne das Ergebnis einer Ringaufspaltung sein.

---

[28]) B. 39, 1496.
[29]) B. 39, 1496.

Mit ziemlicher Mühe gelang es unter Anwendung größerer Substanzmengen, eine größere Menge des Öles von dem ihm hartnäckig anhaftenden unveränderten Oxim zu befreien. Es konnte gezeigt werden, daß es stickstofffrei war, daß es die Zusammensetzung des entsprechenden Ketons hatte, und daß es sich auch wieder in das Oxim zurückverwandeln ließ.

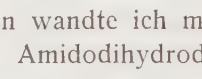
Es wurde nun noch versucht, das Oxim zur Beckmannschen Umlagerung zu bringen,



um dann den Ring bei a zu sprengen. Die Substanz zersetzte sich jedoch sogleich völlig schon bei der Umlagerung.

B. Ketone.

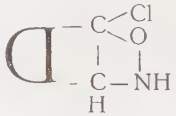
Nach diesen Versuchen wandte ich mich dem ebenfalls von Wieland schon beschriebenen Amidodihydrodicyklopentadiën



zu, benutzte jedoch zur Darstellung das leichter zugängliche sog. falsche Oxim, das nach Wieland beim Reduzieren dasselbe Ergebnis liefert wie das eben behandelte echte – und hierbei entdeckte ich ein neues Keton.

Zum leichteren Verständnis möge hier eine kurze Übersicht über Wielands damalige Angaben[30]) folgen, soweit sie sich auf die Provenienz der hier erwähnten Verbindungen beziehen.

Aus dem Mononitrosochlorid des Dicyklopentadiëns

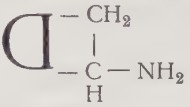


stellte Wieland zwei verschiedene chlorfreie Oxime dar, die er folgendermaßen formulierte:

[30]) B. 39, 1492 ff.

dieses ein alkalilösliches, kristallisiertes, echtes Oxim, jenes in Alkalien unlöslich, und von amorpher Struktur.

Wieland gibt ferner an, daß neben dem Körper I, der durch Reduktion mit Zink und Eisessig erhalten wird, noch eine kampferartig riechende Base



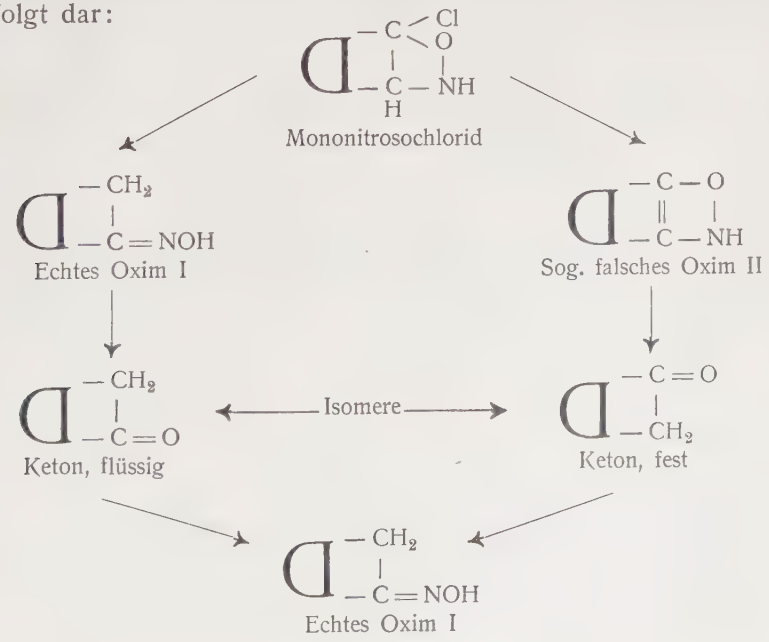
entstehe, und daß auch das Oxim II bei der Reduktion dieselbe Base liefere.

Ein weiterer Zusammenhang zwischen beiden ist jetzt durch die Darstellung der zugehörigen Ketone gefunden worden.

Reduziert man das unechte Oxim II in Alkohol und konzentrierter Salzsäure mit Zinkstaub und destilliert den Alkohol ab, so geht ein stark riechendes Öl mit über, das bald erstarrt. Dieser Körper erweist sich als das zu dem sogen. falschen Oxim gehörende Keton; es ist isomer mit dem aus dem echten Oxim und Schwefelsäure entstehenden Öl.

Eigentümlicherweise liefern diese beiden Isomeren aber mit Hydroxylamin ein und dasselbe Oxim I vom Schmelzpunkt 92°; eine Mischprobe der beiden Oxime zeigte keine Depression.

Die Provenienz der bisher besprochenen Substanzen stellt sich also wie folgt dar:

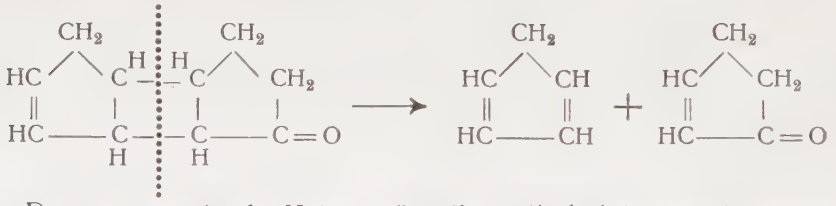


Vielleicht wäre das dem Keton isomere Öl auch als Enolform anzusehen, wodurch zugleich das eigentümliche Verhalten des festen Ketons bei längerem Stehen sich erklären ließe — es verflüssigt sich nämlich teilweise, und wird, wenn man es aufs neue destilliert, wieder fest, ohne einen Vorlauf zu geben, — es gelang jedoch nie, umgekehrt das flüssige Keton in das feste überzuführen, auch gab keines von beiden eine Reaktion mit Eisenchlorid.

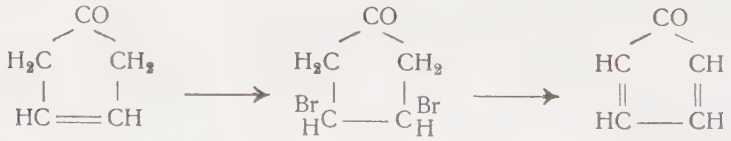
Es bietet sich noch eine andere Möglichkeit, die Isomerie der beiden Verbindungen zu deuten; man könnte die eine Form als Oxyd auffassen und zwischen diesem und dem Keton eine neue Art von Tautomerie annehmen:

Doch möchte ich darauf erst am Ende dieses Teiles näher eingehen.

Ich versuchte nun in dem festen Keton die beiden Fünfringe voneinander zu lösen, und zwar schien mir der beste Weg hierzu ein längeres Erhitzen der Substanz; ich hoffte so analog der Spaltung des Dicyklopentadiëns selbst das Molekül in je ein Molekül Keton und Cyklopentadiën zu zerlegen:



Das zu erwartende Keton wäre theoretisch interessant gewesen, besonders da von ihm aus die Darstellung des lange gesuchten Cyklopentadiënons



leicht hätte gelingen müssen. Hieraus hätten sich dann wohl auch Anhaltspunkte für die Stellung der Carbonylgruppe im Ketodihydrodicyklopentadiën ergeben, die ich bisher willkürlich an eine der drei benachbarten, möglichen Stellen im Ring gesetzt habe.

Leider gelang aber die Spaltung nicht. Weder bei stundenlangem Kochen am Rückflußkühler, noch selbst beim Erhitzen der Dämpfe in einem mit Tonscherben beschickten Verbrennungsrohr auf ca. 400° C konnte irgend eine Spaltung in leichter flüchtige Anteile konstatiert werden; es trat geringe Verkohlung ein, sonst destillierte die Substanz unzersetzt durch das Rohr und wurde in der Vorlage zum großen Teil wieder fest. Der Schmelzpunkt des auf Ton abgepreßten Destillates war unverändert.

Das polycyklische System ist also durch den Eintritt des Sauerstoffes bedeutend fester geworden.

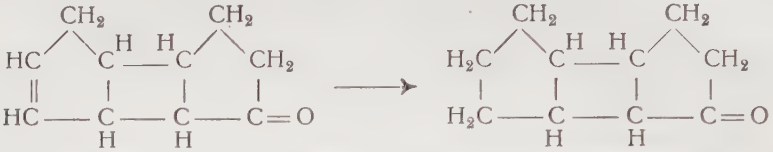
Leider brachten diese Körper mich meinem Ziele, der Konstitutionsbestimmung, auch auf anderen Wegen nicht näher. Auch das Keton ließ mit Permanganat seine Doppelbindungen nicht lösen, das Permanganat wurde zwar in reichlicher Menge entfärbt, doch konnte ich in keinem Falle irgend etwas aus den harzigen Reaktionsprodukten isolieren; ich erhielt wohl Spuren von Säuren, die sich als Blei- und Silbersalze fällen ließen, doch zersetzten sich diese sehr schnell wieder und es war nichts für die Konstitutionsfrage daraus zu entnehmen.

Es scheint also, das alle Oxidationen in dieser Reihe zu lebhaft gelb bis braun gefärbten Substanzen führen, von deren Natur man sich auf Grund von keiner der aufgestellten Dicyklopentadiënformeln eine Vorstellung machen kann.

Das Keton absorbierte auch die einer Doppelbindung entsprechende Menge Brom in der Kälte. Bei gewöhnlicher Temperatur nahm es aber weit mehr auf, und es entwickelte sich Bromwasserstoff; es wurde also auch durch Brom substituiert. Es gelang denn auch, sowohl das Di- als ein Tribromid zu isolieren, doch konnte über die Stelle, wo die Substitution stattfand, nichts näheres festgestellt werden, da sich das Tribromid gegen kochendes alkoholisches Kali seltsamerweise völlig beständig erwies. Ich konnte mich nicht länger mit dieser eigenartigen Erscheinung aufhalten, da eine eingehendere Untersuchung mich vom Wege denn doch zu weit abgeführt hätte.

Die Reduktion führte beim Oxim nur zu einer Base, die jedenfalls mit dem schon von Wieland B. 39, 1497 beschriebenen Amidodihydrodicyklopentadiën identisch ist. In dem Keton dagegen ließ sich die Doppelbindung durch Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium nach Paal und Skita leicht auflösen. Es wurde auf diese Weise ein hydriertes Produkt gewonnen, das einen

nur wenig niedrigeren Siedepunkt zeigte als das Keton und ebenso wie dieses bei der Vakuumdestillation sofort fest wurde. Es unterscheidet sich von dem Keton jedoch deutlich dadurch, daß es beim Stehen unverändert fest bleibt; auch ist es im Gegensatz zu jenem gegen Permanganat völlig beständig. Danach ist also die im Keton noch vorhandene Doppelbindung reduziert worden:

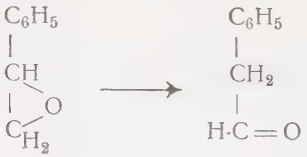


Andererseits ist es jedoch auch bei sechsstündigem Erhitzen auf 100° nicht gelungen, dieses Hydroprodukt mit Hydroxylamin zu vereinigen, sodass möglicherweise auch die Ketogruppe verändert worden ist, etwa unter Isomerisation zu einem äthylenoxydartigen Körper, womit auch die nur geringe Änderung des Siedepunktes gut vereinbar wäre.

Ich versuchte nun noch, in das Keton mit Nitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung eine Isonitrosogruppe einzuführen, um durch Beckmannsche Umlagerung des entstehenden Isonitrosoketons, oder durch Oxydation eines daraus zu erhaltenden Diketons den Ring aufzuspalten; es zeigte sich jedoch, daß das Keton tagelang der Einwirkung der salpetrigen Säure widerstand, es wurde unverändert wiedergewonnen und gab nach wie vor das Oxim vom Schmelzpunkt 92°.

Es scheint deshalb wohl möglich, daß in der Gruppe des Dicyklopentadiëns die Ketone eine große Neigung zur Isomerisation zu den Oxyden

besitzen. Daraus wäre die teilweise Verflüssigung des ungesättigten Ketons zu erklären, und für das hydrierte hätte man überhaupt die Konstitution des Oxyds anzunehmen. Derartige Beziehungen sind ja bekannt; so geht Phenyläthylenoxyd bekanntlich leicht in Phenylacetaldehyd über:



Diese Äthylenoxyd-Isomerie scheint mir im Gebiete der Keto-Enol-Tautomerie nicht genügend berücksichtigt zu sein, und ich halte es wohl für möglich, daß manche seither als Ketone betrachtete Verbindungen solche Oxyde sind.

Unter dieser Annahme würde sich auch mühelos die Tatsache erklären, daß aus den beiden Isomeren nur ein und dasselbe Oxim entsteht.

C. Über die Basen.

Ich wandte mich nunmehr wieder den Basen zu, die gegen die Untersuchung des Ketons zurückgestellt worden waren; ich hoffte in diesen nach Ersetzung der Amido- durch die Hydroxylgruppe durch Oxydation an der geschwächten Stelle eine Bresche in das Molekül legen zu können.

Infolge der Ketonbildung entsteht nun bei den erwähnten Reduktionsversuchen das Amidodihydrodicyklopentadiën nur in unverhältnismäßig geringer Menge, auch ist diese Base schwer in freiem Zustande rein zu gewinnen, da sie sich bei der Vakuumdestillation größtenteils zersetzt.[31]) Ich versuchte deshalb nunmehr mit Hilfe von Ammoniak in dem Mononitrosochlorid das Chlor direkt durch die Amidogruppe zu ersetzen:

Es sollte dann versucht werden, von der Base aus das der Oximgruppe benachbarte Kohlenstoffatom auf eine höhere Oxydationsstufe zu bringen und so die Bedingungen zur Öffnung des einen Ringes zu finden. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Nitrosochlorid zeigten sich nun unerwartete Erscheinungen. Die Reaktion wird in ganz auffallender Weise durch das Lösungsmittel kinetisch beeinflußt und erforderte daher eine ziemlich eingehende Beschäftigung.

---

[31]) Derivate der Base sind von Wieland B. 39, 1497, näher beschrieben worden.

In alkoholischer Lösung gelang es nämlich absolut nicht die primäre Base zu fassen, stets verband sich ein Ammoniak mit zwei Resten des Mononitrosochlorids, und ich erhielt zwei Paare von Isomeren, die mich lange beschäftigten und deren theoretische Deutung zum Teil große Schwierigkeiten bereitet.

Es wurden zunächst zwei chlorfreie Substanzen gefunden, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen ließen. Die schwerer lösliche zeigt nur ganz schwach basische Eigenschaften, sie gibt z. B. nur bei Ausschluß von Wasser ein Chlorhydrat; dagegen löst sie sich in alkoholischem Kali, zeigt also deutlich saure Eigenschaften, was durch die vorhandene Oximgruppe hinreichend erklärt wird; indessen wird mit kochender verdünnter Schwefelsäure trotz eintretender Veränderungen kein Hydroxylamin abgespalten.

Die zweite, leichter lösliche Substanz, zeigte nun die erwarteten stark basischen Eigenschaften. Es mußte aber festgestellt werden, daß es nicht die gesuchte einfach primäre Base, sondern eine andere von komplizierterem Bau war. Die genaue Ermittlung der Zusammensetzung bereitete große Schwierigkeiten, da die Kristalle mit der größten Hartnäckigkeit ein Molekül Alhohol zurückhielten. Erst bei 78° konnte dieses im Kathodenvakuum entfernt werden, worauf die Substanz dieselbe Zusammensetzung, Molekulargröße und denselben Schmelzpunkt zeigte, wie der erste, schwach basische Körper. Dennoch waren beide keineswegs etwa identisch geworden, vielmehr besaß die neue Substanz nach wie vor ihre basischen Eigenschaften in vollem Maße; auch ließ sie sich leicht wieder in die alkoholhaltige Base zurückverwandeln.

Da in allen Fällen der Darstellung dieser alkoholhaltigen Base Schmelzpunkte und Analysen noch verschieden ausfielen (vgl. Experimentellen Teil), suchte ich die Base weiter zu reinigen durch Aufnehmen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Soda. Es zeigte sich jedoch, daß die Base sich dabei augenscheinlich veränderte, denn sie hielt nunmehr das Molekül Alkohol vom Umkristallisieren unbedingt fest zurück, so daß dieses jetzt wohl in die Konstitution eingetreten sein dürfte. Die Analyse ergab diesmal zweifellos die Zusammensetzung der dimolekularen Base mit einem Molekül Alkohol.

Noch eine weitere seltsame Eigenschaft kommt der mit Salzsäure und Soda gewonnenen Base zu: sie vermag sich nämlich leicht in die

schwachbasische, zuerst beschriebene Substanz umzuwandeln, doch wurde diese Erscheinung nur bei Lösungen oder Suspensionen der Base, nicht jedoch an den trockenen Kristallen beobachtet. Bei der nicht über das Chlorhydrat gereinigten Base konnte diese Umwandlung bei gleicher Behandlung nicht bemerkt werden. Eigentümlich ist auch, daß die neue Base nicht mehr wie vorher mit Natriumnitrit reagiert.

Das Chlorhydrat derselben konnte auch in fester Form isoliert werden. Sein Chlorgehalt weist ebenfalls darauf hin, daß ein Ammoniak mit zwei Resten des Nitrosochlorids in Reaktion getreten ist unter Zurückhaltung von einem Molekül Alkohol.

Aus allen diesen Reaktionen geht jedenfalls zweifellos hervor, daß bei Gegenwart von Alkohol eine Base von der Molekulargröße C_{10} überhaupt nicht entsteht.

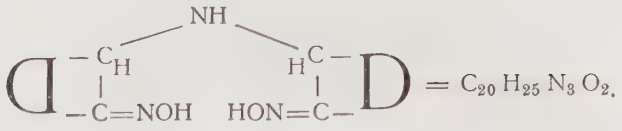
Will man sich von den eben besprochenen Umlagerungs- und Isomerieerscheinungen durch Formelbilder Rechenschaft geben, so begegnet man ziemlichen Schwierigkeiten. Zur besseren Übersicht stelle ich in der folgenden Tabelle die vier in Frage kommenden Substanzen nochmals zusammen:

I	II	III	IV
Schwach basische Substanz $C_{20}\ H_{25}\ N_3\ O_2$	Base $C_{20}\ H_{25}\ N_3\ O_2$ mit **locker** gebundenem Alkohol.	Base $C_{20}\ H_{25}\ N_3\ O_2$ **ohne** Alkohol (Im Vakuum bei 78° aus II entstanden).	Base $C_{20}\ H_{25}\ N_3\ O_2$ mit **fest** gebundenem Alkohol.

Die Pfeile deuten die Möglichkeiten der gegenseitigen Umwandlungen an, es geht also II in III und umgekehrt III in II, ferner II in IV und endlich IV in I über.

Isomer ist I mit III und II mit IV.

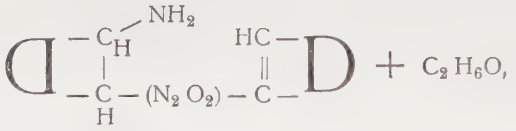
Am nächsten liegt es nun, die erste, schwachbasische Substanz als sekundäres Amin aufzufassen:



$= C_{20} H_{25} N_3 O_2.$

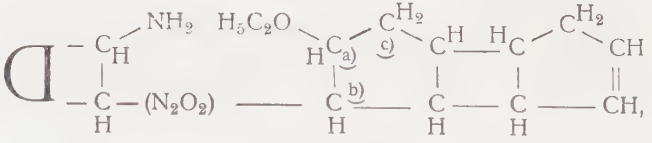
Die Formel würde so Rechenschaft geben von der äußerst schwachen Basizität infolge des sekundären Charakters und der Nähe der beiden Oximgruppen; diese wieder würden die sauren Eigenschaften der Substanz erklären.

Für die übrigen drei Körper nimmt man am besten an, daß die Bindung der beiden Dicyklopentadiënreste überhaupt nicht durch den eingetretenen Ammoniakrest, sondern durch Zusammentritt der beiden Nitrosogruppen zu einer Bisnitrosogruppe erfolgt ist. Man kann die Substanz II dann so formulieren:



$+ C_2 H_6 O,$

wobei der durch Trocknen bei 78° im Vakuum fortgehende Alkohol als Kristallalkohol angenommen ist. Will man diese bei der festen Haftung des Alkoholmoleküls immerhin zweifelhafte Annahme vermeiden, so kann man die Substanz auch so formulieren:



und die Abspaltung durch Entstehung einer Doppelbindung zwischen a) und b), oder a) und c) erklären, doch erscheint mir im Hinblick auf die leichte Rückbildung der Base II aus III die erste Formel den Tatsachen mehr zu entsprechen.

Die zweite Formel dagegen möchte ich für die Substanz IV annehmen, in der das Alkoholmolekül zweifellos noch fester gebunden ist als in II, und die ja, wie oben auseinandergesetzt wurde, mehrere charakteristische Unterschiede gegen II zeigt. Vor allem wäre ihre Umlagerung in die schwachbasische Substanz I sehr schön durch Abspaltung der Oxäthylgruppe mit einem Wasserstoff der Amidogruppe zu erklären:

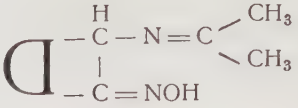
Die dabei angenommene Auflösung der Bisnitrosogruppe in zwei Oximgruppen erfolgt ja bekanntlich ziemlich leicht.

Den hier entwickelten Formeln widersprechen allerdings die Löslichkeitsverhältnisse der Substanzen II, III und IV, denn diese sind ziemlich leicht in organischen Solventien löslich, während Substanzen mit Bisnitrosogruppen im allgemeinen schwer in Lösung zu bringen sind.

Wie ich schon oben angedeutet habe, werden die Reaktionsverhältnisse bei der Umsetzung mit Ammoniak durch die Natur der Lösungsmittel auffallend stark beeinflußt; so fand ich z. B. bereits bei Verwendung von Methylalkohol in dem Reaktionsprodukt die schwach basische Substanz in weit größerer Menge vor, und bei Anwendung von Äther als Lösungsmittel verlief die Reaktion sogar vollkommen anders, sie führte denn auch endlich zu dem von Anfang an erstrebten Resultat.

Es entsteht unter diesen Bedingungen nämlich keine Spur des ersten, schwach basischen Körpers, sondern neben einer Base nur ein wenig Chlorhydrat. Die Base selbst aber zeigt auch eine andere Zusammensetzung als die zuerst beschriebene, sie ist primär und von der gewünschten Molekulargrösse C_{10}.

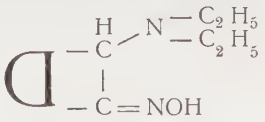
Beim Umkristallisieren aus Aceton tritt sie mit dem Lösungsmittel leicht in Reaktion, sie wurde daher auch in Gestalt der entsprechenden Schiffschen Base



zur Analyse gebracht.

In einem einzelnen Falle wandelte sich auch diese Base beim Umkristallisieren aus Aceton in die schwach basische, erste Substanz um, doch gelang eine Wiederholung des Versuches nicht, und ich konnte deshalb nichts über die näheren Bedingungen hierzu feststellen.

Wurde an Stelle des Ammoniak Diäthylamin mit dem Mononitrosochlorid in Reaktion gebracht, so waren von vornherein weniger komplizierte Verhältnisse zu erwarten. Es ergab sich denn auch, daß bei Anwendung dieser sekundären Base auch in Alkohol eine glatte Umsetzung in dem gewünschten Sinne eintritt. Man erhält die Verbindung von einem Molekül Mononitrosochlorid mit einem Diäthylamin:



Experimenteller Teil.

Oxydation von Dicyklopentadien mit molekularem Sauerstoff unter dem Einfluss von Palladium.

Das zu diesem Versuche verwendete Dicyklopentadiën wurde erst frisch destilliert. Es ging bei 164 mm Druck bei $116^1/_2{}^0$ farblos über.

2 g davon wurden mit Eisessig und ca 1 g metallischem Palladium in einer Birne in Sauerstoffatmosphäre geschüttelt. Zwischen Birne und Meßgefäß war bei diesem Versuche ein Rohr mit Phosphorpentoxyd eingeschaltet. Es wurde mehrere Tage bei 80—90° oxydiert, wobei fast ein Liter Sauerstoff absorbiert wurde.

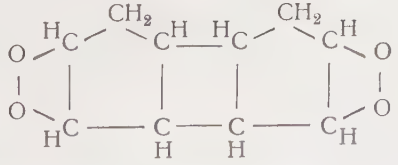
Danach wurde vom Palladium abgesaugt und die Lösung im Exsikkator über Schwefelsäure und Kali zur Trockne gebracht.

Das hinterbleibende zähe Öl gab mit Äther braune, amorphe Flocken; diese wurden abgesaugt und als Rohprodukt analysiert.

0,0717 g gaben 0,1682 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$:
C = 64,02 %	C = 61,22 %
H = 6,42 %	H = 6,12 %
O = 29,56 %	O = 32,65 %

Aus dieser Rohproduktsanalyse geht deutlich hervor, daß auf C_{10} 4 Sauerstoffatome eingetreten sind. Die Substanz zeigt jedoch keine saure Reaktion auf Lakmus, es kann also keine Carboxylgruppe gebildet worden sein, vielmehr liegt ein Peroxyd vor, das kaum anders zu formulieren ist als:



Die ätherische Mutterlauge dieses Körpers wird fünfmal mit ganz verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, wobei sich die Lauge rot färbt. (Der Äther hinterläßt nunmehr beim Abdunsten nur unverändertes Dicyklopentadiën).

Die Lauge wird eben mit Salzsäure kongosauer gemacht. Dabei fällt ein dem oben beschriebenen Peroxyd sehr ähnlicher Körper in geringer Menge aus, der aber auf Lakmus sauer reagiert. Es ist also auch eine Spur einer Säure gebildet worden.

Darstellung von Mononitrosochlorid.

Die im folgenden beschriebene Methode der Darstellung ergibt eine Ausbeute von 50 % des angewandten Bisnitrosochlorids gegenüber 30 % nach der Vorschrift Wielands.[32])

25 g Bisnitrosochlorid werden mit nur 30 g Dimethylanilin[33]) im Ölbad auf 140° unter stetem Umschütteln erhitzt, bis alles gelöst ist (ca. 15—20 Min.). Eine spontane Temperatursteigerung ist dabei kaum festzustellen; dann geht man noch rasch einen Augenblick auf 150° und läßt abkühlen. Hierauf gibt man das fünffache Volum trockenen Äther zu, gießt nach mindestens 2 Stunden von den abgeschiedenen Harzen ab, entzieht dem Äther das Dimethylanilin durch Ausschütteln mit einem Überschuß von verdünnter Salzsäure, und trocknet den Äther längere Zeit, am besten über Nacht, mit Chlorcalcium.

Hierbei scheiden sich noch geringe Mengen brauner Flocken aus; man filtriert, verjagt dann den Äther und setzt den Rückstand ins Vakuum, wo er manchmal sofort, oft auch erst nach einigen Tagen kristallisiert. Man kristallisiert aus höchstens 10 ccm Benzol heiß um, und hält die Lösung beim Abkühlen in ständiger Bewegung, wobei sie plötzlich zu einem Brei feiner Kristalle erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Benzol, dann mit einer Mischung von Benzol und Gasolin, endlich mit reinem Gasolin. Das Mononitrosochlorid wird so völlig weiß und fast analysenrein erhalten.

Ausbeute an reiner Substanz bis zu 50 % des angewendeten Bisnitrosochlorids.

Der Schmelzpunkt der noch aus Alkohol umkristallisierten Substanz liegt bei 127—128°, nicht bei 160°, wie B. 39, 1495, infolge eines Versehens angegeben ist.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1440 g Substanz gaben 0,1083 g AgCl, oder

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{12}NOCl$:
Cl = 18,61 %	Cl = 18,02 %.

[32]) B. 39, 1495.
[33]) Wieland benutzte Diäthylanilin.

Aus den Mutterlaugen kann man durch Abdampfen, Aufnehmen in Äther, nochmaliges Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Abdampfen des getrockneten Äthers noch etwas Substanz gewinnen, doch lohnt dies nur bei Darstellung in größerem Maßstabe.

Oxim des Ketodihydrodicyklopentadiens.

Die folgende Darstellungsmethode bringt keine Verbesserung der Ausbeute, ist aber bedeutend einfacher als die B. 39, 1496, angegebene.

20 g Mononitrosochlorid werden mit 30 g Eisessig, ca. $^1/_4$ l Methylalkohol und 40 g Zinkstaub eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, vom Zinkstaub abgegossen, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und viermal ausgeäthert.

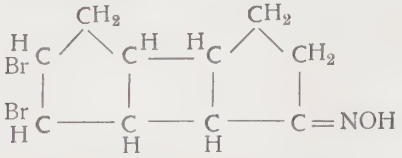
Der Äther wird dann mit Sodalösung ausgeschüttelt und ohne daß man ihn trocknet, verdampft, worauf der Rückstand allmählich fest wird.

Nun wird mit ca. 100 ccm verdünnter Natronlauge das Oxim gelöst, einmal ausgeäthert, dann mit Salzsäure schwach kongosauer gemacht, und das Oxim in Äther genommen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Kaliumkarbonat hinterläßt dieser 9 g Oxim.

Auch der Äther, mit dem die alkalische Lösung behandelt wurde, enthält noch etwas Oxim.

Zur Analyse kristallisiert man aus Gasolin um, und stört die Kristallisation durch Reiben. Der Schmelzpunkt der kleinen harten Kristalle ist 92°.[34])

Dibromid des Oxims.



3 g Oxim werden in Chloroform gelöst mit 3 g Brom, ebenfalls mit Chloroform verdünnt unter Eiskühlung allmählich versetzt, und das

[34]) In B. 39, 1496 ist er zu 88° angegeben.

Chloroform hierauf an der Luft verdunstet. Es wird erst aus Alkohol, dann aus Schwefelkohlenstoff, und endlich aus einer Mischung von 11 ccm Aceton und 4 ccm Wasser umkristallisiert.

Aus letzterem scheiden sich 0,9 g Dibromid beim Erkalten aus. Der Schmelzpunkt ist $173^1/_2{}^0$, fast ohne Zersetzung. Die Analyse ergibt:

0,1464 g Substanz gaben 0,1736 g AgBr.
0,1720 g „ „ 6,18 ccm N_2 (717 mm, 18° C).

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{13}NOBr_2$:
Br = 50,41 %	Br = 49,54 %
N = 3,90 %	N = 4,33 %

Aus der Mutterlauge scheiden sich bei Wasserzusatz noch 0,3 g fast ebenso rein ab (Schmelzpunkt $172^1/_2{}^0$ unter stärkerer Zersetzung).

Darstellung des Ketodihydrodicyklopentadiens aus seinem Oxim.

10 g echtes Oxim werden in 2 Portionen mit je 30 ccm 20%iger Schwefelsäure 3—4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das abgeschiedene Öl wird mit Wasserdampf destilliert, die Destillation aber bereits nach dem Übergang von ca. 300 ccm unterbrochen, da sonst zu viel unverändertes Oxim mit übergeht. Das Destillat wird mit Natronlauge versetzt und ausgeäthert, der Äther noch zweimal mit Natronlauge ausgeschüttelt und endlich über Kali getrocknet und verdampft. Das hinterbleibende Öl wird im Vakuum destilliert. Die bei 140 mm Druck bei 177—178° übergehende Fraktion ist leichtflüssig und stickstofffrei. Der höher siedende Anteil enthält noch Oxim und ist bedeutend zähflüssiger.

Die Analyse der ersten Fraktion ergibt:

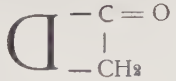
0,2814 g Substanz geben 0,8356 g CO_2 und 0,1988 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{12}O$:
C = 80,98 %	C = 81,08 %
H = 7,85 %	H = 8,11 %

Rückoximierung dieses Ketons.

0,5 g der analysenreinen Fraktion des Ketons, mit etwas Alkohol verdünnt, werden mit einem Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat und der dafür berechneten Menge Natriumacetat, beides in wenig Wasser gelöst, vereinigt, kurz gekocht, und dann einen Tag sich selbst überlassen. Beim Aufarbeiten ergeben sich Kristalle neben zähen Harzen; aus Gasolin, in dem sich die Harze nicht lösen, kristallisiert das Oxim vom Schmelzpunkt 92°.

Darstellung des isomeren Ketons.



In einem Halbliterkolben werden 20 g falsches Oxim II, in 60 ccm Alkohol gelöst, mit 100 g Zinkstaub versetzt, und nun allmählich durch den Rückflußkühler unter Schütteln 40 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben. Die Masse gerät ins Sieden, und wird, nachdem die erste, heftige Einwirkung vorüber ist, mit einer kleinen Flamme noch ca. 6 Stunden gekocht. Dann werden noch 25 ccm konz. Salzsäure zugegeben, eventuell auch noch etwas Zinkstaub, und noch 2—3 Stunden erhitzt. Man läßt erkalten, gießt vom Zink ab und versetzt mit Wasser. Der Zinkstaub wird mit Äther mehrmals gewaschen und die abgegossene Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird ausgeäthert, der Äther vom Zinkstaub dazu genommen und zur Entfernung des Alkohols mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther abdestilliert und der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Dabei muß man trotz der Flüchtigkeit des Ketons Sorge tragen, daß das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens rasch erwärmt werden kann, da das sogleich fest werdende Keton den Apparat sonst unfehlbar verstopft.

Man arbeitet deswegen auch zweckmäßig bei nicht zu geringem Druck (ca. 80 mm Hg).

Der Siedepunkt ist:

bei 12 mm Druck 102°,
„ 50 mm „ 136°,
„ 78 mm „ 151°.

Die Analyse der frisch destillierten Substanz ergibt:
0,1609 g Substanz gaben 0,4759 g CO_2 und 0,1200 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{12}O$:
C = 80,74 %	C = 81,08 %
H = 8,26 %	H = 8,11 %

Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 36 % der Theorie, der Rest wurde zur Aminbase reduziert.

Frisch destilliert ist das Keton dem Kampfer im Aussehen, Geruch und im Verhalten beim Hineinstechen sehr ähnlich; es ist ein wenig gelblich-grau gefärbt und vollkommen trocken. Nach 12stündigem Stehen in einer Flasche mit Glasstopfen zeigen sich die Kristalle mit einer etwas mehr gelblichen Flüssigkeit durchsetzt, die sich nach einigen Tagen auch in so großer Menge sammelt, daß man sie abgießen könnte. Ist dieser Zustand erreicht, so verändert sich die Substanz nicht mehr weiter. Destilliert man sie aufs neue, so wird, abgesehen von unvermeidlichen Verlusten, die ganze Menge wieder in fester, weißer Form gewonnen, ohne daß insbesondere etwa ein Vorlauf zu beobachten wäre.

Preßt man die mit Flüssigkeit durchsetzten Kristalle auf Ton ab, so werden sie rein weiß, bleiben aber eigentümlich weich. Sie verändern sich auf dem Ton an der Luft liegend längere Zeit nicht merklich, und es gelingt in einem weiten Schmelzpunktröhrchen ihren Schmelzpunkt bei 83—84° ziemlich scharf festzulegen; die Probe erstarrt beim Abkühlen rasch wieder. Im Vakuum verflüchtigen sie sich leicht.

Mit Hydroxylamin geben sie das Oxim in reinster Form, Schmelzpunkt 94—95°.

Will man aus den Rückständen der Wasserdampfdestillation noch das Amidodihydrodicyklopentadiën gewinnen, so kann man diese mit viel Natriumacetat versetzen und das Zink mit Schwefelwasserstoff ausfällen. Nach dem Absaugen wird alkalisch gemacht, viermal ausgeäthert und der Äther mit Kali getrocknet; er hinterläßt die Base als Öl, dessen starker Geruch als halb ammoniakalisch, halb fischartig zu bezeichnen ist. Ausbeute sehr gering.

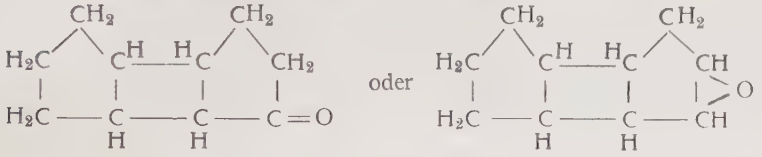
Bei der Vakuumdestillation zersetzt sich die Substanz; Destillat sowie Rückstand zeigen jedoch noch basischen Charakter.

Verschiedene Derivate sind von Wieland B. 39, 1495, beschrieben worden.

Oximierung dieses Ketons.

2 g Keton in wenig Alkohol gelöst, werden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und der für dieses berechneten Menge Natriumacetat in Wasser gelöst versetzt, erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird ausgeäthert, der Äther mit Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet, abgedampft und der Rückstand aus Gasolin umkristallisiert. Schmelzpunkt 92°. Die Mischprobe ergab Identität mit dem bereits besprochenen Oxim.

Darstellung des hydrierten Ketons.



5 g Keton werden mit 30 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser, 1 ccm Palladiumchlorürlösung und ein wenig Gummiarabikum 7—8 Stunden unter 1—$1^1/_2$ Atmosphären Wasserstoffdruck geschüttelt, bis eine Probe Permanganat nicht mehr reduziert. Danach wird ausgeäthert, der Äther mit Wasser geschüttelt, getrocknet und abdestilliert. Der teilweise erstarrende Rückstand wird im Vakuum destilliert, wobei er fest wird. Ausbeute gut.

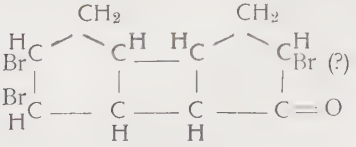
Der Siedepunkt ist bei 12 mm Druck 99—100°.

Die Analyse ergibt:

0,2066 g gaben 0,6034 g CO_2 und 0,1733 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{14}O$
C = 79,67 %	C = 80,00 %
H = 9,32 %	H = 9,33 %

Tribromid des Ketons.



2 g Keton, in Chloroform gelöst, werden mit einer Lösung von 6 g Brom in 40 ccm Chloroform allmählich bei gewöhnlicher Temperatur

versetzt. Es werden 27 ccm = 4 g Brom entfärbt unter Bromwasserstoffentwicklung. Die beim Abdunsten hinterbleibenden Kristalle werden zweimal aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Der Schmelzpunkt ist danach $181^1/_2{}^0$. Die Analyse ergibt:

0,1565 g Substanz gaben 0,2288 g AgBr.

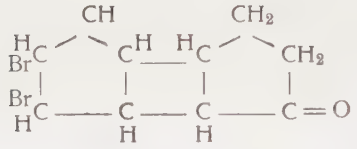
Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{11}OBr_3$:
Br = 62,24 %	Br = 62,02 %

Das Tribromid ist eigentümlicherweise gegen methylalkoholisches Kali völlig beständig. Es scheidet sich nach $2^1/_2$stündigem Kochen damit in reinerer Form wieder ab (Schmelzpunkt 186^0). Eine Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial schmilzt bei 183^0, und auch die Analyse, zwar etwas ungenau, wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge, zeigt, daß die Substanz unverändert ist.

0,0892 g Substanz gaben 0,1311 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{11}OBr_3$:
Br = 62,55 %	Br = 62,02 %.

Dibromid des Ketons.



1,5 g Keton, in Chloroform gelöst, werden in der Kältemischung mit 1,6 g Brom, ebenfalls in Chloroform, versetzt. Es entwickelt sich kein Bromwasserstoff, und die Substanz kristallisiert beim Verdunsten des Lösungsmittels. Die neben den Kristallen vorhandenen Öle gehen beim Digerieren in kalten Alkohol. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und die schon fast weißen Kristalle werden in 10 ccm Alkohol 96 % heiß gelöst, und 5 ccm Wasser zugesetzt. Beim Erkalten kristallisiert das Dibromid in feinen, weißen Nadeln aus. Ausbeute: 0,7 g. Nun wird nochmals aus wenig Aceton umkristallisiert, danach ist der Schmelzpunkt $141^1/_2$—142^0 (beim Abkühlen schnell wieder fest werdend).

Die Analyse ergibt:

0,1788 g gaben 0,2220 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{12}OBr_2$:
Br = 52,84 %	Br = 51,95 %

Das Dibromid enthält demnach also doch schon etwas Tribromid.

Darstellung der Ammoniakderivate des Mononitrosochlorids.

10 g Mononitrosochlorid werden in 50 ccm Alkohol 96 % gelöst und mit 30 ccm wässerigem Ammoniak versetzt. Die zunächst völlig klare Lösung setzt nach geringem Erwärmen auf dem Wasserbade Kristalle ab, die sich über Nacht stark vermehren. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol nach und kristallisiert das erhaltene Rohprodukt aus ziemlich viel Alkohol mehrmals um. Wegen der Schwerlöslichkeit der schwach basischen Substanz empfiehlt es sich, dabei am Rückflußkühler zu kochen.

Nach dem Erkalten scheidet sich dann der Körper im Verlaufe mehrerer Stunden in langen, spitzen Nadeln von rein weißer Farbe ab, die zuweilen strahlenförmig um einen Punkt angeordnet sind. Der Schmelzpunkt ist nach dem Trocknen 201—202° unter völliger Zersetzung.

Die Analysen ergaben:

I. 0,1539 g Substanz ergaben 0,4012 g CO_2 und 0,1054 g H_2O,
0,1336 g „ „ 15,9 ccm N_2 (706 mm, 19,5°);
II. 0,1644 g Substanz ergaben 0,4282 g CO_2 und 0,1120 g H_2O,
0,1491 g „ „ 16,6 ccm N_2 (717 mm, 18°).

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{25}N_3O_2$:
I.	II.	
C = 71,09 %;	71,05 %	C = 70,79 %
H = 7,60 %;	7,54 %	H = 7,37 %
N = 12,65 %;	12,12 %	N = 12,38 %.

Die Molekulargewichtsbestimmungen, die sich infolge der Schwerlöslichkeit der Substanz ziemlich schwierig gestalteten, ergaben meist zu hohe Werte, nur in Phenol wurden zu kleine Werte gefunden. In Eisessig „Kahlbaum“ brachten hervor:

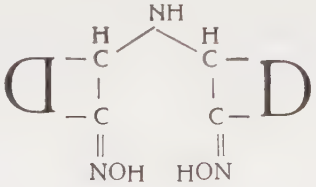
in Lösungsmittel	14,9 g	14,8 g,
Substanzmenge	0,1168 g	0,1107 g,
eine Depression von	0,082° C	0,078° C,

woraus sich das Molekulargewicht mit M = 372,9 und 373,9 ergibt. Die Theorie verlangt M = 339.

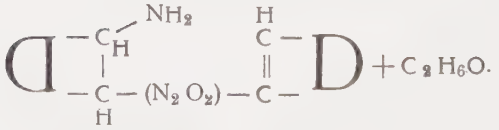
Die Substanz ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure, sehr schwer löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin, etwas leichter in Alkohol, Eisessig, Phenol, Äthylenbromid, Essigester und Toluol.

In absolutem Alkohol suspendiert geht sie mit alkoholischem Kali beim Erwärmen leicht in Lösung, aus der sie nicht durch Wasser, wohl aber durch verdünnte Essigsäure unverändert wieder abgeschieden wird. Mit Natriumnitrit erfolgt in Eisessig gelöst in der Kälte keine Reaktion.

Die Konstitution ist vermutlich:



Darstellung der Base.



Die Base wird aus den bei der Darstellung der soeben beschriebenen Substanz anfallenden Mutterlaugen gewonnen. Man verfährt wie oben, nur verwendet man hier zweckmäßig konzentriertes wässeriges Ammoniak. Die Mutterlaugen (auch die von der ersten Umkristallisation der abgesaugten Kristalle) hinterlassen beim Abdunsten an der Luft tafelförmige Kristalle. Man kocht diese mit einer nicht zu großen Menge Alkohol kurze Zeit aus und filtriert. Im Filtrat scheidet

sich beim Abkühlen die Base wieder in tafelförmigen Kristallen aus, die man eventuell nochmals umkristallisieren muß.

Nach dem Trocknen im Vakuum findet man, daß die Substanz bei $108^1/_2$–$109^1/_2{}^0$ schmilzt; sie wird aber gleich wieder fest und schmilzt nun erst bei 190° unter Zersetzung. Trocknet man aber die Substanz, fein zerrieben, im Kathodenvakuum bei Zimmertemperatur, so zeigt sich bei 100—110° nur mehr eine gewisse Veränderung und die Substanz schmilzt erst bei 194°, eine andere Portion bei 197—198° unter Zersetzung.

Dieses eigentümliche Verhalten erklärt sich wohl zur Genüge aus der unten bewiesenen Tatsache, daß die Substanz ein Molekül Alkohol sehr fest zurückhält; sie scheint auch auf diesem Wege nicht völlig rein erhalten zu werden, die Analysen differieren deshalb auch etwas mit der Theorie.

Die Analysen ergaben:

Schmelzpunkt der Substanz:	% C	% H	% N
184/85°	66,29	7,88	10,86
	66,16	7,86	—
189/90°	67,45	7,76	11,09
194°	67,63	—	11,46
197/98°	67,69	8,00	—
	67,98	8,16	—

Die Theorie verlangt für $C_{20}H_{25}N_3O_2$ (C_2H_6O)
C = 68,57 %, H = 8,05 %, N = 10,91 %.

Bei dem oben erwähnten Trocknen im Kathodenvakuum bei Zimmertemperatur verliert die Substanz nur wenig an Gewicht. Anders wird dies, wenn man sie dabei erwärmt.

Ich brachte die Substanz zu diesem Zwecke in einem Schiffchen in ein Glasrohr, das angeschliffen ein Gefäß mit Phosphorpentoxyd trug, evakuierte mit der Quecksilberpumpe bis auf 1 mm Druck, und heizte das Rohr nacheinander durch die Dämpfe von siedendem Chloroform, Alkohol und Wasser.

Die Substanz verlor hierbei

bei 61° nichts,

„ 78° verloren 0,3792 g Substanz in 2 Stunden 0,0461 g = 12,15 % ihres Gewichtes,

bei 78° verloren 0,7180 g Substanz in 2 Stunden 0,0874 g = 12,17 % ihres Gewichtes.

Bei weiterem Erhitzen, auch durch Steigerung der Temperatur auf 100° verlor die Substanz nichts mehr. Theoretisch bedingt die Veränderung $C_{20}H_{25}N_3O_2$ (C_2H_6O) zu $C_{20}H_{25}N_3O_2$ einen Gewichtsverlust von 12,01 %.

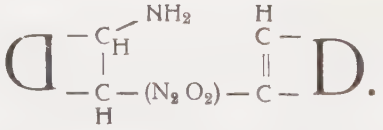
Bei diesem Vorgang verwandeln sich die Kristalle in ein rein weißes Pulver; der Schmelzpunkt steigt auf 202° unter Zersetzung, und die Analysen ergeben nunmehr:

0,1882 g Substanz gaben 21,3 ccm N_2 (713,5 mm 16°),
0,1584 „ „ „ 18,5 ccm N_2 (717,5 mm 19,5° C),
0,1799 „ „ „ 0,4630 g CO_2 und 0,1177 g H_2O,
0,1598 „ „ „ 0,4100 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{25}N_3O_2$
C = 70,21 %;	69,96 %	C = 70,79 %
H = 7,28 %;	7,32 %	H = 7,37 %
N = 12,38 %;	12,62 %	N = 12,38 %.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab: 0,2087 g Substanz gaben in 16,6 g Phenol eine Depression von 0,283°, woraus sich berechnet, M = 324,3 (berechnet: 339).

Als Konstitutionsformel der getrockneten Substanz schlage ich vor:

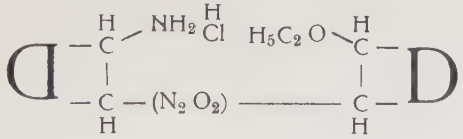


Die neue Substanz ist noch ebenso stark basisch wie vor dem Weggange des Alkohols, sie löst sich völlig in verdünnter, wässeriger Salzsäure und ist durch Soda aus dieser Lösung wieder fällbar. Kristallisiert man sie wieder aus Alkohol um, so resultiert wieder die alkoholhaltige Base; so zurückgewonnen zeigt sie den Schmelzpunkt 195½°.

Eine Mischprobe der getrockneten Base mit der schwachbasischen ersten Substanz (beide vom Schmelzpunkt 202°) schmilzt unscharf bei 187°.

Daß der beim Trocknen fortgegangene Körper Alkohol war, ließ sich auch noch durch Umrechnen der Analysenresultate der beiden Basen auf einander entsprechende Substanzmengen und Subtraktion feststellen. Es ergab sich, daß an dem Gewichtsverlust C, H und O in eben dem Verhältnis beteiligt waren, in dem sie im Alkohol zueinander stehen; Stickstoff war nicht fortgegangen.

Chlorhydrat der Base.



Löst man die (nicht getrocknete) Base in feiner Verteilung in wenig verdünnter Salzsäure, und setzt dann einige Tropfen konz. Salzsäure zu, so fällt beim Reiben mit dem Glasstabe ein feinkristallinischer Niederschlag aus, der sich bei Zugabe von wenig Wasser nicht mehr löst. Nach dem Absaugen, Trocknen und Umkristallisieren aus Alkohol unter Ätherzusatz zeigt er den Schmelzpunkt $158^1/_2{}^0$ unter Zersetzung (Bräunung von 150° ab).

Der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in verdünnter Salzsäure. Bei einer Chlorbestimmung in der wässerigen Lösung ergaben: 0,1514 g Substanz 0,0534 g AgCl, was einem Gehalt von 8,72 % Cl entspricht. Es berechnen sich für:

$$(C_{20}H_{25}N_3O_2,\ C_2H_6O)\ \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\ 8{,}43\%\ Cl$$

(für $(C_{20}H_{25}N_3O_2)\ \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$ berechnen sich 9,33% Cl).

Der Alkohol scheint demnach auch in Chlorhydrat festgehalten zu werden; auch das im folgenden beschriebene Verhalten der aus diesem wieder frei gemachten Base läßt den Schluß zu, daß durch diese Behandlung der Alkohol in den Verband des Moleküls nur noch fester eintritt.

Reinigung der Base über das Chlorhydrat.

Man digeriert die kristallisierte Base mit Wasser und einigen ccm verdünnter Salzsäure, bis alles gelöst ist, fällt dann die Base mit überschüssiger Soda aus und saugt ab. Will man von vornherein diese Base darstellen, so kann man natürlich auch gleich zu Anfang in Salzsäure lösen. Man verfährt dann am besten wie folgt:

Man läßt, wie oben beschrieben, Mononitrosochlorid und Ammoniak aufeinander einwirken und behandelt sowohl die abgesaugten Kristalle wie auch den aus der verdunsteten Mutterlauge verbliebenen Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure. Die klare, filtrierte Lösung überschichtet man in einem Scheidetrichter mit ca. ein Drittel ihres Volumens Äther, und fällt die Base nun mit überschüssiger Sodalösung aus; sie fällt sehr voluminös und geht beim Schütteln sofort in den Äther, so daß die ganze Lösung wieder klar wird. Man trocknet den Äther mit Chlorcalcium.[35])

Der Äther hinterläßt die Base als Öl, das beim Reiben in kurzer Zeit fest und kristallinisch wird. Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt sie nun scharf bei 193—194°, nachdem sie sich bei 100° etwas verändert hatte, und zeigt die richtige Zusammensetzung:

0,1747 g Substanz ergaben 0,4404 g CO_2 und 0,1196 g H_2O,
0,1505 g „ „ 0,3783 g CO_2 und 0,1119 g H_2O,
0,1311 g „ „ 13,4 ccm N_2 (718 mm, 18,5°),
0,1109 g „ „ 11,4 ccm N_2 (715 mm und 17°),

woraus sich berechnet:

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{25}N_3O_2$ (C_2H_6O):
C = 68,74 %;	68,57 %	C = 68,57 %
H = 7,61 %;	8,24 %	H = 8,05 %
N = 11,11 %;	11,18 %	N = 10,91 %

Über ihre mutmaßliche Konstitution ist im theoretischen Teil bereits gesprochen worden.

---

[35]) Hierbei scheidet sich nun eine geringe Menge von Kristallen aus, die sich bei der Untersuchung als identisch mit der zuerst beschriebenen, schwach basischen Substanz erweisen. Da diese in Salzsäure völlig unlöslich ist, muß sie sich erst gebildet haben, und es ist so ein Übergang von der Base zur schwach basischen Substanz zweifellos festgestellt. Vgl. auch die spätere Bemerkung betr. Überführung der Base in die schwach basische Substanz.

Ueberführung der Base in die schwach basische Substanz.

Übergießt man in einem Reagenzglas die über das Chlorhydrat gereinigte Base mit Ligroin und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so geht nur sehr wenig in Lösung, das auch aus dem Filtrat wieder auskristallisiert, und bei 98—130° ganz unscharf schmilzt. (Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Ligroin ist der Schmelzpunkt 108° nach Sintern von 90° ab. Zu näherer Untersuchung war es zu wenig).

Die auf dem Filter zurückbleibende Hauptmenge ist unlöslich geworden in verdünnter Salzsäure, und erweist sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol durch Aussehen, Schmelzpunkt (201°) und Mischprobe als identisch mit der zuerst beschriebenen, schwach basischen Substanz.

Die isomere, nicht über das Chlorhydrat gereinigte Base löst sich auch nach längerem Kochen und Abdampfen mit Ligroin noch völlig in verdünnter Salzsäure.

Darstellung der Pikrate der Basen.

a) Etwa 1 g der Base, die noch nicht mit Salzsäure in Berührung gekommen ist, wird in wenig Alkohol gelöst, mit konzentrierter wässeriger Pikrinsäure im Überschuß versetzt und darauf noch Wasser zugegeben. Das ausfallende Pikrat wird allmählich kristallinisch. Man saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um. Schmelzpunkt $164^1/_2{}^0$. Die Analyse ergibt:

0,1279 g Substanz gaben 17,8 ccm N_2 (713 mm, 21°), oder:

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{25}N_3O_2$ ($C_6H_3N_3O_7$):
N = 14,77 %	N = 14,79 %.

In dem Pikrat findet sich demnach die Tendenz zur Festhaltung von Alkohol nicht wieder, für ein alkoholhaltiges Pikrat würden sich nur 13,68 % Stickstoff berechnen.

b) Die Base wird in stark verdünnter Salzsäure gelöst, das Pikrat mit konz. wässeriger Pikrinsäure ausgefällt und abgesaugt.

Bei dem Versuche, dieses Pikrat aus siedendem Alkohol umzukristallisieren, trat Zersetzung ein; es wurde also in nur warmem Alkohol gelöst, und dieser im Vakuum größtenteils verdampft. Die

hinterbleibenden Kristalle zeigten den Schmelzpunkt $161^1/_2{}^0$, und gaben das Analysenresultat:

0,1402 g Substanz gaben 18,5 ccm N_2 (718,5 mm, 21^0),

Gefunden:	Berechnet:
N = 14,13 %	N = 14,79 %

Da eine Mischprobe mit dem ersten Pikrat bei 162^0 schmolz, war vermutlich das zweite Präparat noch nicht ganz rein, sonst aber mit dem ersten identisch. Das Resultat der Analyse liegt zwischen dem für das erste Pikrat und dem für ein alkoholhaltiges sich berechnenden Wert. Der in dieser zweiten Base fester gebundene Alkohol erfordert also augenscheinlich zu seiner Eliminierung auch hier einen größeren Aufwand von Energie als in der ersten Base; hieraus erklärt sich wohl auch die Unbeständigkeit des zweiten Pikrates: die erste Base gibt bei der Pikratbildung ihren locker gebundenen Alkohol glatt ab, während die zweite dabei leicht eine Zersetzung erleidet.

Ausführung der Reaktion zwischen Mononitrosochlorid und Ammoniak in Methylalkohol.

10 g Mononitrosochlorid werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst, mit 30 ccm konz. wässerigem Ammoniak versetzt und gelinde erwärmt. Es scheidet sich eine große Menge der schwach basischen Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 196^0 schmilzt. Eine Mischprobe mit der bei 201^0 schmelzenden, aus Äthylalkohol gewonnenen Substanz, zeigt den Schmelzpunkt 197 bis 198^0, die beiden sind also identisch.

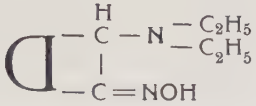
Die Mutterlaugen ergeben eine Base, die zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert, bei 100—110^0 sich deutlich verändert und bei 187^0 unscharf schmilzt.

Eine Mischprobe mit der in Äthylalkohol dargestellten Base zeigte merkwürdigerweise keine Veränderung bei 100^0 und schmolz bei 192^0.

Beim Trocknen im Kathodenvakuum bei 100^0 verlor die Substanz allmählich 10,53 % ihres Gewichtes, ohne recht konstant zu werden; (für den Verlust von 1 CH_3OH berechnen sich nur 8,57 %). Der Schmelzpunkt war danach erst recht unscharf geworden.

Wegen dieser unerfreulichen Verhältnisse wurde die Sache nicht weiter verfolgt.

Darstellung der tertiären Base aus Mononitrosochlorid und Diäthylamin.



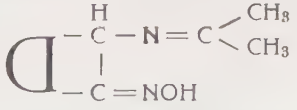
5 g Mononitrosochlorid werden mit 2 Mol. Diäthylamin (4,5 g), beide in Alkohol, versetzt.

Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleiben sehr große Kristalle, die aber durchaus noch nicht rein sind; sie werden zerrieben, zur Entfernung des salzsauren Diäthylamins mehrmals mit warmem Wasser ausgelaugt, endlich in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Soda wieder gefällt. Nach dem Trocknen zeigen sie jetzt den Schmelzpunkt 94—95°, der aber nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wieder ganz unscharf wird. Trocknet man nun die umkristallisierte Base im Kathodenvakuum, entweder mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur, oder einige Stunden bei 61° (bei 66° geht die Substanz bereits flüchtig), so verliert sie nur ganz geringe Mengen (etwa 0,5—1 %), der Schmelzpunkt wird dadurch jedoch ganz scharf; er liegt bei $95^1/_2$ bis 97°, und die Analyse ergibt nunmehr die erwartete Zusammensetzung:

0,1524 g Substanz gaben 0,4002 g CO_2 und 0,1323 g H_2O,
0,1603 g „ „ 18,0 ccm N_2 (718,5 mm, 23°).

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{22}N_2O$:
C = 71,59 %	C = 71,79 %
H = 9,64 %	H = 9,40 %
N = 11,90 %	N = 11,97 %.

Darstellung der monomolekularen Base aus Mononitrosochlorid und Ammoniak in Aether.



5 g Mononitrosochlorid, in wenig Äther gelöst, werden in einer Stöpselflasche mit 15 ccm konz. wässerigem Ammoniak in der Kälte-

mischung durchgeschüttelt. Es fällt über Nacht eine große Menge Substanz aus. Darauf wird abgesaugt, mit Wasser und Äther gewaschen und der Äther ohne zu trocknen an der Luft verdunstet; er hinterläßt ein Öl, das mit Gasolin kristallinisch wird.

Dieses, sowie die abgesaugte Substanz, werden mit stark verdünnter Salzsäure behandelt, wobei fast alles in Lösung geht.

Der hierbei verbleibende Rückstand ist nicht identisch mit der schwach basischen Substanz, die bei Verwendung von Alkohol bei der Darstellung als Nebenprodukt entsteht, er enthält vielmehr Chlor, und ist nach dem Umkristallisieren aus Alkohol in reinem Wasser löslich. Nach Analyse und Schmelzpunkt (159°) ist der Körper identisch mit dem auf Seite 53 beschriebenen Chlorhydrat der Base $C_{20}H_{25}N_3O_2$ (C_2H_6O), die also auch hierbei in untergeordneter Menge zu entstehen scheint. Die Chlorbestimmung ergab:

0,1588 g Substanz gaben 0,0555 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 8,64 %	Cl = 8,43 %

Die salzsaure Lösung der Base wird mit Sodalösung übersättigt, die (manchmal kristallinisch) ausfallende Base abgesaugt, getrocknet und aus Aceton umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt scharf bei 176 bis 177° liegt. Längeres Kochen in dem Lösungsmittel ist dabei besser zu vermeiden, weil auch diese Base sich hierbei leicht zu einer schwach basischen Substanz polymerisiert, die mit der oben beschriebenen augenscheinlich identisch ist, doch wurde diese Umwandlung hier nur in einem Falle beobachtet, und es gelang nicht, die genaueren Bedingungen hierfür festzustellen.[36])

Die Analyse ergab:

0,1330 g Substanz gaben 0,3480 g CO_2 und 0,1037 g H_2O,
0,1331 g „ „ 15,5 ccm N_2 (722,5 mm, 18,5° C).

---

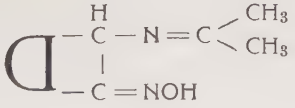
[36]) Es fiel dabei ein viel schwerer löslicher Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen bei 191° schmolz. Eine Mischprobe mit der bei 201° schmelzenden, schwach basischen Substanz zeigte den Schmelzpunkt 196—197°.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{18}N_2O$:
C = 71,35 %	C = 71,56 %
H = 8,64 %	H = 8,26 %
N = 12,69 %	N = 12,84 %

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig „Kahlbaum“ ergab M = 196,2 statt 218.

Die Ungenauigkeit dürfte auf Rechnung der geringen Substanzmenge zu setzen sein. Es gaben:
0,0716 g Substanz in 20,04 g Eisessig eine Depression von 0,071° C.

Wie die Analyse zeigt, hat sich ein Molekül Aceton mit der Amidogruppe der Base unter Wasseraustritt vereinigt, so daß wir die Verbindung



formulieren müssen.

Lebenslauf.

Ich, Karl Rudolf Schwarz, bin am 8. Februar 1887 als Sohn des Rentiers Friedrich August Schwarz zu Berlin geboren. Ich besuchte das Köllnische Gymnasium daselbst und darauf das Gymnasium zu Steglitz, wo ich Ostern 1906 das Zeugnis der Reife erhielt. Ich besuchte nun zuerst zwei Semester die Technische Hochschule zu Charlottenburg, hierauf vier Semester die Universität München, wo ich Ostern 1909 das Verbandsexamen bestand. Das folgende Sommersemester verlor ich durch Krankheit, studierte darauf im Winter an der Universität Berlin und im Sommer 1910 an der Universität Jena. Seit Oktober 1910 bin ich wiederum in München immatrikuliert.